



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# ELEKTRICKÉ VÝBOJE VE VODNÝCH A ORGANICKÝCH ROZTOCÍCH

ELECTRIC DISCHARGES IN WATER AND ORGANIC SOLUTIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. EDITA VYHNÁNKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0730/2012</b>	Akademický rok: <b>2012/2013</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Bc. Edita Vyhnánková</b>	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Elektrické výboje ve vodných a organických roztocích

### Zadání diplomové práce:

- seznámte se s principem generace plazmatu v kapalinách
- proveďte literární rešerši na dané téma se zaměřením na „pin-hole“ konfiguraci elektrického výboje
- proměřte fyzikální veličiny při zapálení elektrického výboje v roztocích vybraných elektrolytů a organických kapalin
- prostudujte vliv experimentálních podmínek na efektivitu elektrického výboje

### Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Edita Vyhnánková  
Student(ka)

-----  
Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Práce je zaměřena na studium elektrických výbojů v kapalinách s důrazem na vodné roztoky. Generací výboje ve vodných roztocích dochází k současnému působení UV záření, rázových vln, elektrického pole a především reaktivních částic. To je možné využít v mnoha aplikacích, jako je například sterilizace, rozklad odpadních organických látek, litotrypse či další medicínské aplikace.

Experimentální část této práce se věnuje diafragmovému uspořádání reakčního systému, v němž je reaktor rozdělen na dva elektrodové prostory propojené pouze malým otvorem v dielektrické přepážce. Tato přepážka je v první části z keramického neporézního materiálu Macor<sup>®</sup> o tloušťce 1 mm, průměr otvoru je 0,6 mm, v druhé části je pak použita keramika Shapal<sup>TM</sup>-M o tloušťce i průměru otvoru 1 mm. Experimentální část je rozdělena do dvou hlavních oblastí. V obou částech byl jako základní elektrolyt použit NaCl, jímž byla upravena výchozí vodivost všech roztoků na hodnotu 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Stejnosměrné napájecí napětí je regulováno tak, aby výkon v systému byl 100 W.

V první části je pak zkoumán vliv přídavku vybraných alkoholů (ethanol, isopropylalkohol a glycerol) na efektivitu výboje v jejich vodném roztoku. Pro účel těchto měření byl navržen a sestaven speciální skleněný reaktor. Efektivita výboje je měřena spektroskopickým stanovením koncentrace komplexu titanového činidla a peroxidu vodíku, generovaného během procesu výboje. Výsledky ukazují, že zavedení dodatečné OH skupiny do reakce pomocí alkoholu nemá pozitivní vliv na efektivitu výboje, přičemž při použití isopropylalkoholu dochází dokonce k významnému poklesu množství generovaného peroxidu vodíku.

Obsahem druhé části je porovnání vlivu materiálu elektrod použitých pro přivedení napětí do systému na efektivitu výboje, opět určenou rychlostí tvorby peroxidu vodíku stanovenou stejnou metodou jako v části první. Jako elektrody byly zvoleny nerezavějící ocel, platina, hliník, měď a uhlík. Jednotlivé materiály vykazují různou rychlost tvorby peroxidu vodíku při jinak stejných parametrech. Jako nejperspektivnější se jeví uhlíkové elektrody, jež jsou tvořeny inertním materiálem, u kterého lze předpokládat, že nijak neinicuje rozklad peroxidu vodíku. Nejméně výhodným materiálem je pak měď, při jejímž použití v jednom elektrodovém prostoru k tvorbě peroxidu vodíku vůbec nedochází.

## KLÍČOVÁ SLOVA

výboj v organických kapalinách, diafragmový výboj, efektivita výboje, peroxid vodíku, spektroskopické stanovení peroxidu vodíku, alkohol, materiál elektrod

## ABSTRACT

This work is focused on study of electrical discharges in liquids, especially in water solutions. Generation of the discharge in water solutions leads to simultaneous effect of UV radiation, shock waves, electrical field and most importantly, chemically reactive species. This can be utilized in many applications such as sterilization, degradation of organic waste products, lithotripsy or other medical applications.

The experimental part is concentrated on a diaphragm arrangement of the reaction system. This means that the reactor is divided into two electrode reservoirs connected only through a small orifice in a dielectric barrier. This barrier is made of Macor<sup>®</sup> non-porous ceramics with thickness of 1 mm, with the diameter of the orifice 0.6 mm, in the first part of work. In the second part, Shapal<sup>™</sup>-M ceramics of thickness 1.0 mm and orifice diameter 0.6 mm was used. The experimental part is divided into two sections. For both, NaCl is chosen as an electrolyte to set the initial conductivity of the tested solutions to the value of 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Supplied direct voltage is regulated to attain power of 100 W in the system.

In the first part, effect of addition of chosen alcohols (ethanol, isopropylalcohol and glycerol) on the efficiency of the discharge in their water solutions is studied. For this purpose, a special glass reactor was designed and constructed. The efficiency of the discharge is measured by a spectroscopic determination of concentration of complex formed by a titanium reagent and hydrogen peroxide, which is generated during the discharge. The results show no positive effect of addition of extra OH group to the reaction through the alcohols. The use of isopropylalcohol causes even a significant decrease in the amount of hydrogen peroxide generated.

The subject of the second part is a comparison of effect of different electrode materials on the discharge. The efficiency is measured by the same method as in the first part. Materials chosen were stainless steel, platinum, aluminium, copper and carbon. Each material shows different hydrogen peroxide production rate under the same parameters. The most perspective material seems to be carbon, as an inert material, that can be expected not to initiate any decomposition of hydrogen peroxide. The least favourable appears to be copper. When used, no production of hydrogen peroxide was observed in one of the electrode parts of the reactor.

## KEYWORDS

discharge in organic liquids, diaphragm discharge, discharge efficiency, hydrogen peroxide, spectroscopic determination of hydrogen peroxide, alcohol, electrode material

VYHNÁNKOVÁ, E. *Elektrické výboje ve vodných a organických roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis

## PODĚKOVÁNÍ

*Děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Zdence Kozákové, Ph.D., za rady, ochotu a trpělivost při zpracování této práce, doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., za četné a přínosné konzultace a umožnění měření v laboratoři plazmochemie.*

*Dále patří dík Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. a Mgr. Aleši Hrdličkovi, Ph.D, za pomoc a ochotu při analýze vzorků.*

*Děkuji také celému kolektivu ZIK plasmatis – zejména pak Dr. Malte U. Hammerovi, Dr. Stephanu Reuterovi, Heleně Tresp a Sarah Kupsch za odbornou pomoc a přátelské přijetí během stáže v Greifswaldu.*

*V neposlední řadě chci poděkovat Ing. Martinu Klímovi za trefné připomínky k mé práci a velkou morální podporu.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>10</b>
2.1	Plazma.....	10
2.2	Elektrické výboje v plynech.....	11
2.2.1	Vznik výboje .....	12
2.2.2	Vlastnosti plazmatu (podmínky pro udržení ideálního plazmatu) .....	13
2.2.3	Nesamostatný a samostatný výboj .....	13
2.2.4	Typy reakcí v plazmatu .....	14
2.3	Výboje v kapalinách .....	14
2.3.1	Mechanismus zapálení výboje v kapalině.....	15
2.3.2	Procesy probíhající při výbojích v kapalinách .....	16
2.4	Diafragmový výboj .....	19
2.5	Analytické metody .....	20
2.5.1	UV-VIS spektroskopie .....	20
2.5.2	EPR .....	21
2.5.3	ICP-OES.....	22
2.5.4	SEM-EDS.....	22
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>24</b>
3.1	Uspořádání plazmatického reaktoru .....	24
3.1.1	Diafragma.....	24
3.2	Generace peroxidu vodíku .....	25
3.3	Vliv alkoholu na efektivitu výboje .....	26
3.4	Vliv elektrodového materiálu na efektivitu výboje .....	28
3.4.1	Elektrody .....	29
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>30</b>
4.1	Výsledky části Vliv alkoholu na efektivitu výboje.....	30
4.1.1	Teplotní profil průběhu experimentu .....	30
4.1.2	Referenční měření s NaCl .....	30
4.1.3	Peroxid vodíku v alkoholových roztocích.....	31
4.1.4	EPR .....	35
4.2	Výsledky části Vliv elektrodového materiálu na efektivitu výboje.....	39

	4.2.1 Složení elektrod.....	39
	4.2.2 Peroxid vodíku pro různé materiály elektrod.....	39
	4.2.3 Výsledky analýzy ICP-OES .....	44
	4.2.4 Výsledky SEM-EDS .....	49
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM ZDROJŮ .....</b>	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>63</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>65</b>

# 1 ÚVOD

Elektrické výboje v kapalinách jsou objektem podrobného studia posledních přibližně tři desetiletí. Nacházejí uplatnění v širokém spektru různých aplikací, zahrnující například destrukci nebezpečných či nežádoucích materiálů [1], medicínské aplikace (litotripsii) [2], plazmatickou sterilizaci [3], modifikace povrchů [4] či organickou syntézu [5], reformaci transformátorových olejů [6] nebo syntézu uhlíkových nanočástic [7]. Většina výzkumů je prováděna ve vodě či vodných roztocích, především díky dobré dostupnosti, snadné manipulaci a využití v mnoha technologiích. Díky tomu byl mechanismus vzniku výboje ve vodě popsán v mnoha pracích s ohledem na různé aplikace [8]. V současnosti se do popředí dostává studium jiných kapalin, především organických, neboť i ty se uplatňují v mnoha procesech.

Přivádění elektrického pole o vysoké intenzitě (až MV/cm) do kapaliny vede ke generaci plazmatického výboje. Obecně existují dvě teorie popisující vznik výboje [9]. Podle tepelné teorie je kapalina intenzivně zahřívána průchodem proudu a k zapálení výboje dochází primárně v bublinkách vzniklých vypařením kapaliny [10]. Na druhou stranu, přímá ionizace a disociace molekul kapaliny v důsledku energie přiváděné do systému tvoří základ elektronové teorie. V praxi lze pozorovat jevy podporující obě tyto teorie. Hlavními procesy provázejícími generaci výboje v kapalině jsou formace bublinek, propagace plazmových kanálků (streamerů) provázená viditelným a UV zářením a chemickými reakcemi a tvorba rázových vln [11].

Elektrické výboje v kapalinách lze generovat při různých uspořádáních systému a různým přiváděným napětím. Tato práce se zaměřuje na takzvané pin-hole uspořádání (z anglického výrazu pro špendlíkovou díрку): reaktor je rozdělen na dvě elektrodové části nevodivou přepážkou, v níž je pouze malý otvor. V tomto případě je tloušťka přepážky srovnatelná s průměrem otvoru – přepážka je označována jako diafragma. Je-li přiváděno pulzní elektrické napětí o dostatečné intenzitě, dojde v tomto otvoru k zapálení výboje přímo v kapalině, v případě stejnosměrného napětí pak výboj vzniká v bublinkách tvořených v otvoru přepážky. Šířící se plazmové kanálky mají různý tvar a distribuci energie v závislosti na polaritě přiváděného napětí. To vede k různým procesům, které jsou výbojem iniciovány. Zvolené uspořádání umožňuje studium procesů probíhajících při obou polaritách současně.

Během výboje ve vodě a vodných roztocích je generováno množství reaktivních částic – radikálů, iontů i molekul. Nejreaktivnější jsou pak hydroxylové radikály (s oxidačním potenciálem 2,8 V). Právě jejich působení se v mnoha procesech využívá. V průběhu výboje vznikají i molekuly peroxidu vodíku, především dimerizací OH radikálů. Přestože není tak reaktivní, uplatňuje se jako indikátor efektivity výbojů v kapalinách, které obsahují hydroxylové skupiny [11]. Stanovení koncentrace peroxidu vodíku je umožněno tvorbou barevných komplexů s různými činidly a následným kolorimetrickým stanovením. V této práci je využito činidla obsahujícího titaničitý iont, jak je popsáno v kapitole 2.5.1.

Tato práce si klade za cíl prostudování vlivu experimentálních podmínek na efektivitu elektrického výboje. V teoretické části jsou shrnuty poznatky nezbytné pro porozumění principu generace elektrických výbojů v kapalinách a krátce popsány analytické metody, jichž bylo využito při studiu procesů probíhajících během výboje. Experimentální část je pak rozčleněna do dvou sekcí. V první je studován vliv přídavku alkoholů (ethanolu, isopropylalkoholu a glycerolu), a tedy zavedení dodatečných OH-skupin do systému, na



efektivitu výboje. Tyto konkrétní alkoholy byly vybrány kvůli své struktuře a poloze a počtu OH-skupin. Přítomnost radikálů je pak pro vybraný ethanolový roztok ověřena metodou elektronové paramagnetické rezonance. Tato část byla prováděna v průběhu stáže v Centru kompetence pro inovace (ZIK) *plasmatis* při INP Greifswald, Německo.

Cílem druhé části je prozkoumání vlivu materiálu elektrod, použitých v systému, na efektivitu výboje pro pět různých materiálů (nerezavějící ocel, platina, hliník, měď a uhlík). Dále pak i srovnání míry a typu koroze elektrod způsobené elektrickým výbojem a prostou elektrolýzou. Oba procesy vedou k uvolnění materiálu elektrod do systému, kde může docházet k ovlivnění průběhu reakcí. Opotřebení je podrobněji studováno u hliníkových a měděných elektrod pomocí metody SEM-EDS, složení roztoků po vystavení elektrolýze či výboji je studováno na základě spekter získaných metodou indukčně vázaného plazmatu. Vyhodnocení všech získaných údajů povede ke zjištění optimálních parametrů vybraného reakčního systému a porozumění vlivu jeho jednotlivých částí.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Plazma

Plazma lze definovat jako kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Často, ovšem nepřesně, bývá označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Vzniká dodáním energie, jež vede k rozpadu atomů a vzniku nabitých částic. V plazmatu se vyskytují tři druhy částic: neutrální atomy a molekuly, kladně nabitě částice (kationty) a záporně nabitě částice (anionty, elektrony). V důsledku přítomnosti volného náboje je plazma vodivé a je schopno generovat elektrická a magnetická pole, stejně jako na ně reagovat. Kvazineutralita je zaručena právě volnými nabitými částicemi, jež jsou schopny odstínit lokální fluktuace náboje. Ve větším měřítku se pak plazma jeví jak neutrální.

Z pohledu fyziky vykazuje stav plazmatu širokou fenomenologii a k jeho studiu lze přistupovat z mnoha různých úhlů pohledu: atomární a molekulová fyzika se zaměřením na srážky a spektroskopii, Hamiltonianovská fyzika a teorie chaosu, hydrodynamické procesy a difuze, elektromagnetické vlastnosti a separace prostorového náboje či studium probíhající chemických procesů. Chování plazmatu je značně nelineární, vzhledem k tomu, že pohyb částic je určován elektromagnetickými poli skrz Laplacovy a Coulombovy síly, individuální pohyb částic vede k rozložení náboje a proudu, které jsou podstatou dalších elektromagnetických polí. Z toho plyne, že plazma je povětšinou nelineární (ionizace, chemické procesy), sebe-organizující (separace prostorového náboje, reorganizace elektrického potenciálu) či turbulentní [12].

Obecné označení “ionizovaná hmota” může vést k opomenutí faktu, že plazma existuje ve velmi širokém spektru fyzikálních podmínek: od vysokého tlaku řádu stovek atmosfér po ultravakuum, od čistě elektrostatických po silně magnetizované, v rovnovážném stavu nebo pulzní, interakce vlna/částice, termické či netermické atp.

Každá skupina plazmatu lze charakterizovat vlastní sadou parametrů. Pro netermické plazma jsou nejrelevantnějšími především elektronová teplota, elektronegativita a hustota neutrálních částic [12, 13].

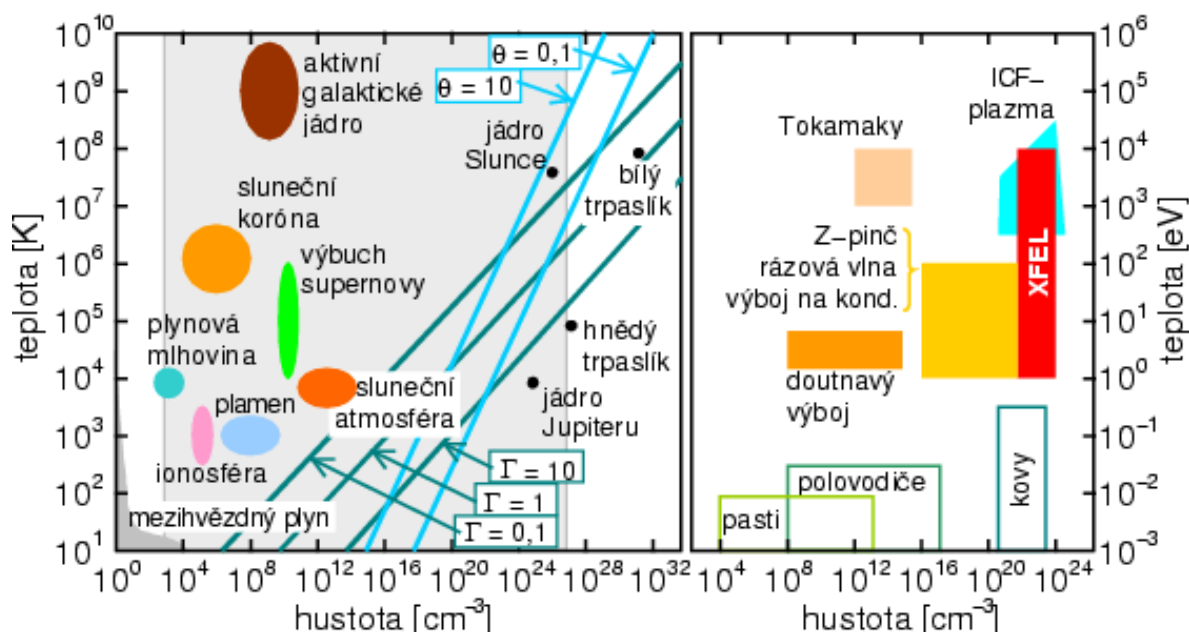
Existuje několik typů klasifikace plazmatu. Základní dělení dle stupně ionizace (poměr ionizovaných částic ku celkovému počtu částic), vyjadřuje i rozdílné chování systému, neboť tento parametr má zásadní vliv na fyzikální procesy, které v něm probíhají. Ve slabě ionizovaném plazmatu jsou nejpravděpodobnější srážky energetických elektronů s neutrálními částicemi, zatímco v silně ionizovaném systému převažují srážky nabitých částic mezi sebou. Dále je možné dělení podle tlaku, za kterého výboj probíhá, nebo dle teploty – plazma vysokoteplotní (se stupněm ionizace až 100 %) a nízkoteplotní (stupeň ionizace přibližně do 10 %). Nízkoteplotní plazma se dále dělí na izotermické s přibližně stejnou teplotou všech částic pohybující se do  $2 \cdot 10^4$  K, a neizotermické, v němž teplota iontů a neutrálních částic je okolo 300 K, zatímco teplota elektronů dosahuje řádově  $10^5$  K [13].

Chemicky reaktivní plazma má typicky elektronovou teplotu v řádu eV k uskutečnění ionizačních, excitačních či disociačních reakcí. Tyto typy plazmatu mohou být homogenní či nehomogenní v závislosti na tlaku, při kterém proces probíhá.

Ve většině technologických aplikací se pracuje s nízkoteplotním plazmatem. Běžně se využívá například v osvětlovací a zobrazovací technice, při úpravě povrchů, depozici tenkých

vrstev či v mikroelektrotechnice při výrobě součástek. Plazma nachází také uplatnění v ozonizátorech, čistíčkách vzduchu, úpravách odpadních a jiných vod, vitifikaci pevného jaderného odpadu, odstraňování barviv či sterilizaci pitné vody [8, 14, 15, 16, 17]

Příkladem technologického využití vysokoteplotního plazmatu je třeba obloukové svařování, ale i technologie Tokamak, snažící se o realizaci kontrolovatelné jaderné fúze. Také komunikace na velké vzdálenosti je z velké části umožněna právě existencí ionosféry, oblasti atmosférického obalu Země, jež se nachází ve stavu plazmatu. Vysokoteplotní plazma v přírodě je nejpatrnější v podobě blesků či polární záře, tvoří však až 99 % pozorované atomové hmoty ve vesmíru – většina hvězd je tvořena plazmatem, i prostor mezi nimi je jím vyplněn, ač se jedná o plazma výrazně nižší hustoty [18].



**Obr. 1** Rozdělení plazmatu dle hustoty a teploty. Vlevo jsou astronomické objekty, vpravo pozemské plazma. Šedá plocha vlevo odpovídá pravému grafu. Čáry představují Coulombův vazební parametr  $\Gamma$  a degenerační parametr  $\theta$ . ICF-plazma = inerciálně udržované plazma, XFEL = X-ray free electron laser, laser založený na volných elektronech v rentgenové oblasti [19].

## 2.2 Elektrické výboje v plynech

Plyny jsou tvořeny elektricky neutrálními molekulami, a tudíž jsou za běžných podmínek dobrými izolanty. Pro vedení proudu v plynu je nezbytné jej ionizovat.

Elektrický výboj nastává tehdy, převládá-li orientovaný pohyb nabitých částic v důsledku přítomnosti dostatečně intenzivního elektrického nebo magnetického pole nad neuspořádaným tepelným pohybem. Po dosažení průrazu se mezi elektrodami rozvine výboj, jehož charakter závisí nejen na tlaku plynu a jeho složení, ale ve větší míře na tvaru elektrod a vlastnostech zdroje napětí [20].

Na základě různých parametrů lze rozlišovat různé druhy výbojů, například:

- výboje buzené stejnosměrným či střídavým napětím
- nízkofrekvenční či vysokofrekvenční výboje
- samostatné či nesamostatné výboje
- výboje při vysokém či nízkém tlaku.

### 2.2.1 Vznik výboje

Zvyšujeme-li teplotu plynu, narůstá kinetická energie částic. Při vzájemných srážkách může nastat jejich ionizace, přičemž dojde k vytvoření dvojice kladný ion a elektron. V rovnovážném stavu musí existovat i opačný proces, kdy dochází k zániku nabitých částic. Tento proces se nazývá elektron-iontová rekombinace. Odvozením z pravděpodobnosti obou procesů byl získán vztah

$$\frac{n_+ n_-}{n_0} = \frac{g_+ g_-}{g_0} \left( \frac{m_- kT}{2\pi h} \right)^{\frac{2}{3}} \exp \left( -\frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \quad (1)$$

který se nazývá Sahova rovnice. V tomto vyjádření  $n_+$ ,  $n_-$  a  $n_0$  představují hustotu kladných, záporných, resp. neutrálních částic,  $g_+$ ,  $g_-$  a  $g_0$  jejich statistická váha,  $m_-$  je hmotnost elektronu,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $T$  termodynamická teplota,  $h$  Planckova konstanta a  $\varepsilon_i$  představuje ionizační energii vyššího stavu. Z tohoto vyjádření je vidět, že rozhodujícím faktorem určujícím relativní koncentraci nabitých částic je poměr  $\varepsilon_i/kT$ . Proto u plynů s nižší ionizační energií je dosaženo vyšší koncentrace nabitých částic při stejné teplotě [20].

Fyzikální procesy, které se odehrávají během formování elektrického výboje, lze shrnout následovně. Elektrický výboj v plynu začíná i jediným elektronem, který vede k elektronové lavině díky elektronové kolizní ionizaci. Má-li elektron dostatečně velkou energii, je schopný při srážkách ionizovat částice vyražením dalšího elektronu. Počet takto uvolněných elektronů stoupá exponenciálně. Jak lavina roste, elektrické pole vytvořené nábojem koncentrovaným na čele laviny modifikuje původní elektrické pole ve své blízkosti. Teorie popisující proces růstu elektronové laviny se nazývá Townsendova. V okamžiku, kdy toto pole prostorového náboje dosáhne kritické hodnoty, lavina změní svůj charakter v útvar zvaný streamer – plazmový kanálek. Při malé vzdálenosti elektrod může dojít ke změně v jiskrový výboj jejím přemostěním. Pokud je vzdálenost mezi elektrodami velká, mohou z původního kanálku začít vycházet další streamery. Teplo generované proudem vedeným streamery zvyšuje teplotu celého systému kanálků. Dosáhne-li kritické teploty, začne se uplatňovat tepelná ionizace a ještě naroste vodivost streamerů. V závislosti na polaritě elektrody, k níž směřují, jsou buďto urychlovány (pozitivní streamery ke katodě), nebo naopak brzděny (negativní streamery směřující k anodě) [21].

### 2.2.2 Vlastnosti plazmatu (podmínky pro udržení ideálního plazmatu)

Podmínka kvazineutality – koncentrace negativně a pozitivně nabitých částic je přibližně stejná v plazmatu, jehož lineární rozměry musí větší než charakteristická Debyova (stínící) délka  $h_D$ , tedy platí [22]:

$$L \gg h_D \quad (2)$$

kde  $h_D$  je typická vzdálenost v plazmatu, ve které je potenciál bodového náboje odstíněn v poměru  $1/e$  [20, 23]:

$$h_D = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e}} \quad (3)$$

kde  $e$  je náboj elektronu,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T_e$  teplota elektronů a  $n_e$  jejich koncentrace.

Celkový počet nabitých částic v Debyově kouli (tzv. plazmatický parametr) musí splňovat podmínku [13]

$$V_h \cdot N^- \gg 1 \quad (4)$$

kde  $V_h$  je objem Debyovy koule a  $N^-$  je hustota elektronů v  $m^3$ , neboť mechanismus stínění se uplatňuje jen v případě, že v Debyově sféře (koule o poloměru  $h_D$ ) je dostatek částic.

Frekvence elektronových flukтуаčních oscilací plazmatu (tzv. plazmová frekvence)

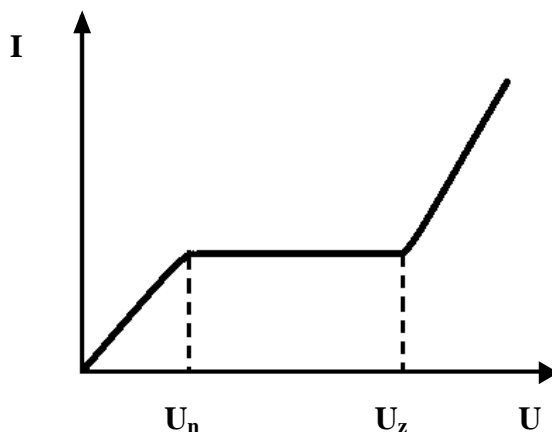
musí být podstatně větší než srážková frekvence elektronů s neutrálními molekulami [22]:

$$\Pi^- > \nu \quad (5)$$

### 2.2.3 Nesamostatný a samostatný výboj

Nachází-li se ionizovaný plyn v elektrickém poli mezi dvěma elektrodami, vzniká elektrický proud jako uspořádaný pohyb kladných iontů k záporně nabitě katodě, záporných iontů a elektronů ke kladně nabitě anodě. Ionty, které dorazí na elektrody, ztrácejí svůj náboj a mění se v neutrální atomy. Elektrický proud v plynu, který se udržuje jen po dobu působení ionizátoru, se nazývá nesamostatný výboj. Jakmile přestane ionizátor působit, převládne rekombinace nad ionizací a elektrický výboj zaniká.

Je-li napětí malé, většina iontů zanikne rekombinací dříve, než dorazí na elektrody. V této fázi je počet elektronů, které předají svoje náboje elektrodám přímo úměrný napětí a platí tedy Ohmův zákon. S rostoucím napětím se pohyb elektronů zrychluje, až při určitém napětí  $U_n$  jich převážná část nestačí rekombinovat a doletí k elektrodám. Komorou prochází nasycený proud, který se při dalším růstu napětí dlouho nemění (Ohmův zákon v této fázi výboje již neplatí). K dalšímu zvýšení proudu dochází až po překročení zápalného napětí  $U_z$ , kdy vzniká samostatný výboj. Pro udržení takového výboje již není přítomnost vnějšího ionizátoru nutná [24].



**Obr. 2** Volt-ampérová charakteristika zapálení výboje

### 2.2.4 Typy reakcí v plazmatu [13]

Reakce v plazmatu mohou být buď fyzikální, nebo fyzikálně chemické (plazmochemické). Výchozí reakcí v nerovnovážné chemické kinetice plazmatu je excitace neutrální částice přenosem energie z elektronu při srážce:



Vybrané obecné reakce excitované částice jsou shrnuty v Tab. 1 níže.

**Tab. 1** Obecné reakce v plazmatu

Typ reakce	Obecná rovnice
Spontánní disociace	$AB^* \rightarrow A + B \quad (6.1)$
Spontánní izomerizace	$AB^* \rightarrow BA \quad (6.2)$
Přenos elektronové energie	$A^* + B \rightarrow A + B^* \quad (6.3)$
Deexcitace srážkou bez reakce	$A^* + B \rightarrow A + B \quad (6.4)$
Deexcitace s disociací a volnými radikály	$A^* + BC \rightarrow A + B + C \quad (6.5)$
Deexcitace s disociací a tvorbou nové molekuly	$A^* + BC \rightarrow AB + C \quad (6.6)$
Indukovaná predisociace	$AB^* + C \rightarrow A + B + C \quad (6.7)$
Deexcitace s izomerizací	$AB^* + C \rightarrow BA + C \quad (6.8)$
Asociace	$AB^* + B (+M) \rightarrow AB (+M) \quad (6.9)$
Výměnné reakce	$A^* + BC \rightarrow AB^* + C \quad (6.10)$
Disociační nalepení elektronu	$AB + e^- \rightarrow AB^- \rightarrow A + B^- \quad (6.11)$

## 2.3 Výboje v kapalinách

V posledních několika dekádách se do popředí zájmu dostalo studium netermické plazmatu v kapalinách a v kontaktu s nimi. Tyto typy výbojů představují nové vědecké výzvy a potenciální technologické využití. Některé aplikace jsou blízko uvedení do široké praxe, a to včetně plazmatického skalpelu pro chirurgii, litotrypsii a chemickou analýzu kapalných vzorků. Klíčovým problémem netermického plazmatu je potřeba jeho stabilizace a kontroly, což platí o to více v případě plazmatu v kapalinách či v kontaktu s nimi. Důvodem k tomu je

fakt, že tyto výboje jsou výrazně komplikovanější než jejich protějšky v plynné fázi. Jsou ve vysoce nerovnovážném stavu a obvykle generovány v obou fázích, plynné i kapalně. Navíc kapalina často vystupuje jako jedna z elektrod, ovšem v průběhu výboje dochází k deformaci a vypařování této elektrody. To vede k větší složitosti systému ve srovnání s relativně inertními kovovými elektrodami u netermického plazmatu v plynné fázi [8].

Pro realizaci elektrických výbojů v kapalinách se používají jednak různé konfigurace elektrod, jednak vstupní napětí různého charakteru. Využívají se zdroje stejnosměrného (DC) nebo střídavého (AC) napětí, časté jsou také pulzní zdroje. Především u pulzních zdrojů je nezbytné zvýšení intenzity elektrického pole, k čemuž se využívá elektrody s malým poloměrem zakřivení. Možnými obecnými konfiguracemi jsou například hrot-hrot či hrot-rovina, koaxiální konfigurace typu drát-válec či prstenec [25], případně multielektrodový systém [26].

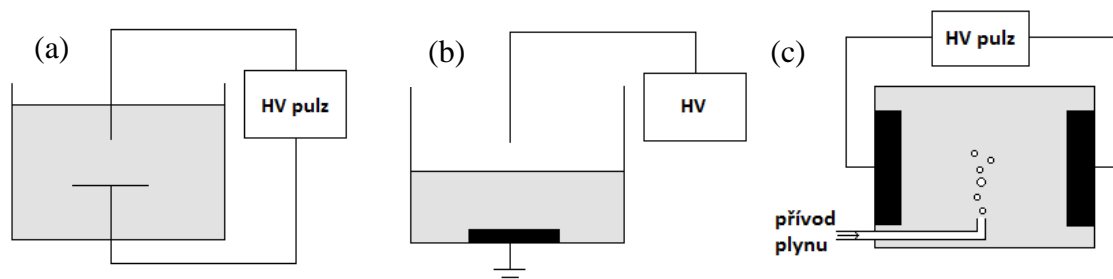
### 2.3.1 Mechanismus zapálení výboje v kapalině

Různé výzkumy vedly k dvěma teoriím vysvětlujícím základní mechanismy probíhající při elektrických výbojích v kapalinách. První teorie je elektronová, podle které je šíření plazmatu iniciováno elektronovými lavinami tvořenými při aplikaci elektrického pole. Druhá teorie, tzv. tepelná říká, že zapálení výboje nastává v bublinách vznikajících vypařováním

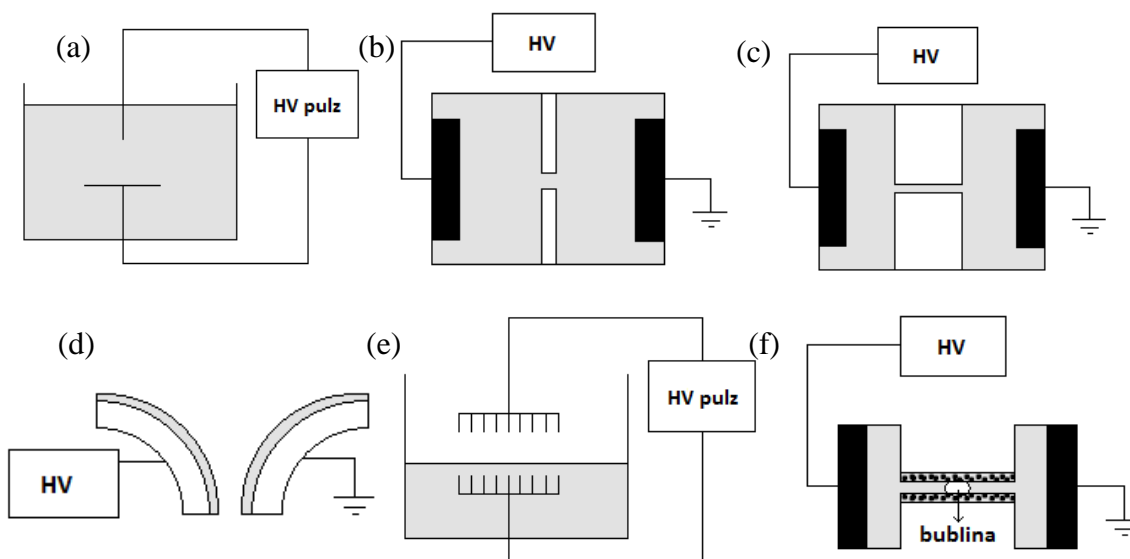
U tepelné teorie se předpokládá, že proud v oblasti vysokého elektrického pole způsobuje ohřívání a vypařování kapaliny (Jouleův efekt), tvoří se bubliny a „streamerový“ výboj se ve vodě šíří skrze bubliny způsobem podobným jako v plynné fázi.

Podle elektronové teorie jsou vlivem vysokého elektrického pole urychlovány volné elektrony v prostoru výboje – v podstatě se jedná o analogii Townsendovy teorie pro vznik výboje v plynné fázi. Elektrické pole může být aplikováno na jehlu (v reaktoru hrot-plocha), drát (v reaktoru drát-válec) nebo prochází štěrbinou v dielektrické přepážce oddělující dva elektrodové prostory. Urychlené volné elektrony se mohou srážet s okolními molekulami a ionizovat je. Takto se produkuje více volných elektronů způsobujících lavinu elektronů (plazmový kanál neboli streamer), která vede k průrazu vody [27].

Možná uspořádání elektrodového systému pro výboje v kapalinách a ve styku s nimi jsou schematicky znázorněna na Obr. 3 a Obr. 4 [8].



**Obr. 3** Obecná uspořádání elektrod pro výboj v objemu kapaliny (a), nad hladinou kapaliny (b) a v bublinách plynu přiváděných do kapaliny (c).



**Obr. 4** Konkrétní možná uspořádání elektrod pro výboje za přítomnosti kapaliny. Výboj v objemu kapaliny v konfiguraci hrot-rovina (a), výboj přes přepážku – diafragmu (b), výboj přes přepážku – kapiláru (c), kapalně elektrody (d), hybridní reaktor (e), výboj v bublině (f).

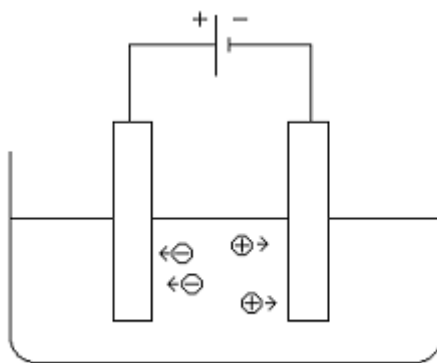
### 2.3.2 Procesy probíhající při výbojích v kapalinách

Plazmatický výboj v kapalině vede k řadě fyzikálních a chemických procesů. Neoddělitelným procesem při přivádění stejnosměrného napětí do kapaliny – v tomto případě za účelem generování elektrického výboje – je elektrolýza. Současně jsou všechny proudově zatížené komponenty systému vystaveny korozním účinkům kapalného prostředí. Nejvýznamnějšími procesy jsou pak přímé působení elektrického pole, ultrafialové záření, tvorba rázových vln a především tvorba chemicky aktivních částic různého typu. Tyto částice dále interagují s ostatními přítomnými molekulami a iniciují chemické reakce, které mají za následek degradaci či generaci nových látek.

#### 2.3.2.1 Elektrolýza a koroze

Neoddělitelným procesem při přivádění stejnosměrného napětí do kapaliny za účelem generování elektrického výboje je elektrolýza. Rozsahem chemických účinků vyvolaných průchodem proudu elektrolytem ve vztahu k množství elektrické energie spojenému s procesem se zabýval M. Faraday. V systému znázorněném na Obr. 5 průchodem jednosměrného elektrického proudu skrz roztok elektrolytu nastává usměrněný pohyb kladných a záporných iontů. Kladné ionty – kationty – se pohybují k záporně nabitě elektrodě (katodě), zatímco elektrony a záporné ionty – anionty – ke kladné elektrodě (anodě). Vzhledem k tomu, že ionty nemohou vstupovat do kovových elektrod, v této části okruhu zprostředkovávají přenos proudu usměrněné volné elektrony. Takto vznikají při kontaktu iontů s elektrochemické reakce, při kterých se anionty oxidují a odevzdávají elektrony do okruhu a kationty se redukují – přijímají elektrony. Děj, při kterém se elektrická energie mění na energii chemickou v roztocích či taveninách elektrolytů průchodem elektrického proudu, se nazývá elektrolýza.





**Obr. 5** Schéma elektrolytického systému.

Elektrolýza se ve velkém rozsahu využívá v technice, např. při výrobě různých látek (vodík, chlor, hliník, hořčík, NaOH a další). Dále se využívá při elektrochemickém nanášení ochranných povlaků, při čištění mědi pro elektrotechnické účely apod.

Množství látky  $m$  při elektrolýze změněné je přímo úměrné elektrickému náboji  $Q$ , který přešel přes rozhraní elektrolyt – elektroda:

$$m = A \cdot Q \quad (7)$$

$A$  v tomto případě představuje elektrochemický ekvivalent látky přeměněné nábojem 1 Coulomb.

Druhý Faradayův zákon říká, že pro hmotnost přeměněné látky  $m$  při konstantní intenzitě proudu  $I$  za čas  $t$  platí:

$$m = \frac{Mit}{zF} \quad (8)$$

kde  $M$  je molární hmotnost látky,  $z$  je počet elektronů zprostředkovávající přeměnu a  $F$  je Faradayova konstanta ( $96\,497\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [28].

Je tedy patrné, že při průchodu proudu systémem dochází ke změnám na elektrodách. K tomu přispívají ještě korozní rovnováhy všech komponent v kontaktu s nimi.

Koroze jednotlivých kovů závisí především na jejich potenciálu, přičemž s rostoucím potenciálem se rychlost koroze snižuje. Rychlost koroze kovů ovlivňuje oxidačně-redukční potenciál roztoku (např. obsah kyslíku), koncentrace vodíkových iontů, teplota, iontové složení vody či obsah organických látek a jejich povaha. Uplatňují se také hydraulické faktory [29].

### 2.3.2.2 Fyzikální procesy

Ve chvíli, kdy dojde k zapálení výboje, médium mezi elektrodami je ionizováno a dojde k vytvoření plazmových kanálů, na jejichž tvorbu je spotřebována velká část dodávané energie. Tyto plazmové kanálky emitují světlo z široké oblasti vlnových délek, včetně silného vyzařování radikálu OH v UV oblasti [30, 31]. UV záření poškozuje proteiny a enzymy, zabraňuje množení bakterií a využívá se pro odstranění škodlivých mikroorganismů z vod. Ultrafialové záření může také způsobit disociaci molekul vody a tvorbu hydroxylových radikálů [30].

Šířením streamerů jsou v kapalině generovány silné rázové vlny. Elektrickým výbojem generovaná rázová vlna je např. používána v zařízení litotryptor určenému k drcení ledvinových kamenů [2]. Rázová vlna může také narušit buněčnou strukturu sinic a bakterií ve vodě, což se dá využít také při čištění vod či sterilizaci. V současné době probíhá i výzkum aplikace rázových vln generovaných pulzními elektrickými výboji v kapalinách na destrukci rakovinových buněk [32].

Silná elektrická pole hrají patrně také značnou roli v účinnosti na mikroorganismy. Vliv elektrických polí (bez výboje) je studován samostatně. Vychází se z toho, že buněčné membrány mají vysokou permitivitu  $\epsilon$ , tím se v elektrických polích polarizují a působí na ně elektrická síla. Bylo zjištěno, že při určité intenzitě pole (řádu desítek kV/cm) se v membránách vytvářejí póry („electroporation“), které se časem zacelí. Při ještě vyšších intenzitách elektrických polí dochází k nevratnému roztržení membrán. Tohoto efektu se dá využít ke sterilizaci potravin (mléko, džusy), k energeticky méně náročné výrobě cukru, k účinnějšímu získávání vinného moštu apod. V medicíně se „electroporation“ využívá ke zvýšení propustnosti membrán nádorových buněk pro cytostatika [33].

### 2.3.2.3 Chemické procesy

Chemická kinetika reakcí v plazmatu zůstává významnou oblastí pro další výzkum. Vedlejšími produkty působení plazmatu ve vodě či roztocích jsou různé aktivní částice. Jejich produkce je ovlivňována množstvím parametrů – např. přiváděným napětím, náběhovým časem a délkou pulsu v pulsním režimu, celkovou energií přiváděnou do systému, polaritou či vodivostí kapaliny.

Generované částice lze obecně rozdělit na ty s krátkou dobou života (radikály) a dlouhou dobou života (molekuly, ionty). Hydroxylové radikály, atomový kyslík, ozon a peroxid vodíku jsou nejvýznamnějšími aktivními částicemi [17] především pro sterilizaci a odstraňování nežádoucích organických komponent ve vodě. Hydroxylové radikály přímo napadají organické látky, což vede k jejich oxidaci. Peroxid vodíku je významný při degradaci organických kontaminantů především v přítomnosti železa, neboť produkuje značné množství hydroxylových radikálů skrz Fentonovu reakci [34].

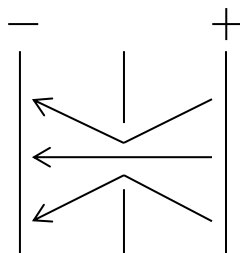
V Tab. 2 jsou uvedeny oxidační potenciály některých významných oxidačních činidel. Plazmatem generovaný peroxid vodíku má ve srovnání s nejčastěji konvenčně používaným oxidantem – chlorem – výrazně vyšší potenciál [31].

**Tab. 2** Oxidační potenciál běžných oxidačních činidel a aktivních částic produkovaných při výbojích ve vodě za běžných podmínek [31].

chemikálie	reakce	oxidační potenciál [V]
F <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$ (9.1)	3,03
·OH	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (9.2)	2,81
O	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (9.3)	2,42
O <sub>3</sub>	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (9.4)	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (9.5)	1,78
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (9.6)	1,67
·HO <sub>2</sub>	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (9.7)	1,50
Cl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ (9.8)	1,36
O <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (9.9)	1,23
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$ (9.10)	1,00
Fe <sup>3+</sup>	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (9.11)	0,77

## 2.4 Diafragmový výboj

Jedním ze způsobů dosažení koncentrace elektrického pole je pin-hole uspořádání. Výchozím uspořádáním jsou dva rezervoáry naplněny vodivou kapalinou (obvykle vodný roztok elektrolytu), mezi něž je vložena dielektrická neporézní přepážka s malým otvorem. Tento otvor je jediným propojením obou částí. Podle poměru tloušťky přepážky ku průměru otvoru se užívá označení diafragma (poměr přibližně roven jedné), nebo kapilára (dlouhá dutina v kompaktním materiálu, poměr výrazně přesahující jedna) [8]. V této práci je využito pin-hole uspořádání. Přiložíme-li vysoké napětí na kovové elektrody v každém rezervoáru, začne systémem procházet značný ohmický (lineární) proud. Tento „před-výbojový“ proud procházející otvorem v diafragmě vede k zahřívání (Jouleovo teplo) až k vypařování kapaliny. Přiváděné vysoké napětí je udrženo i v plynné fázi, kde jeho vlivem dojde k zapálení výboje. To tedy znamená, že plasma není v přímém kontaktu s elektrodami (odtud někdy používaný název „bezelektrodové uspořádání“) a proud je veden výhradně ionty ve vodě. Toto uspořádání bylo studováno již před sto lety při vývoji přerušovačů proudu, kdy došlo k blokování průchodu proudu bublinou par, vytvořenou v otvoru přepážky. Přesto základní fyzikální procesy nejsou ještě zdaleka dostatečně prostudovány. Důvodem je komplexnost formování plazmatu vlivem silných tepelných efektů ve vodě a také složitost dynamiky bublin, jež jsou doprovázeny vypařováním a kondenzací.



**Obr. 6** Princip zvýšení intenzity elektrického pole na otvoru nevodivé přepážky.

## 2.5 Analytické metody

Analytické metody pro vyhodnocení požadovaných parametrů, jako je přítomnost a koncentrace chemicky aktivních látek vzniklých při výboji či prvkové složení elektrod byly vybrány na základě rychlosti analýzy, nízkých nákladů a relativně jednoduché aplikace.

### 2.5.1 UV-VIS spektroskopie

Absorpční spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné části spektra (200–800 nm) se řadí mezi optické analytické metody. Vzhledem k tomu, že je založena na excitaci elektronů, bývá nazývána i elektronovou spektroskopií.

Dnešní stav technologie UV-VIS měření vychází z kolorimetrie. Ta poprvé využila vztahu intenzity barvy a koncentrace barevné látky. Zavedení filtrových fotometrů došlo k vylepšení této dříve hlavně kvalitativní metody. Principem je měření útlumu úzkospektrálního záření v porovnání se vzorkem jinak stejného složení jako má neznámý vzorek, ovšem bez měřené substance (tzv. blank). Nahrazení filtrů monochromátory s mechanismem skenování přes více vlnových délek pak vyústilo ve spektrometrii. Ta poskytuje přesnou a reprodukovatelnou informaci o koncentraci sledované látky.

K excitaci elektronu dochází v případě, že se energie dopadajícího elektromagnetického záření shoduje s rozdílem energie mezi dvěma excitačními stavy absorbující látky:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu. \quad (10)$$

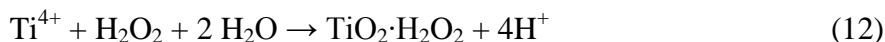
V roce 1792 objevil Bouguer, a později znovu potvrdili Lambert a Beer, vztah mezi počtem částic ve vzorku, jejich vlastnostmi, optickou drahou a pozorovaným útlumem světla:

$$A(\lambda) = \log \frac{\Phi(\lambda,0)}{\Phi(\lambda,d)} = \varepsilon_\lambda c d, \quad (11)$$

kde  $A(\lambda)$  představuje absorbanci vzorku při dané vlnové délce, která je rovna dekadickému logaritmu poměru intenzit dopadajícího a prošlého záření.  $\varepsilon_\lambda$  vyjadřuje molární absorpční koeficient (jednotkou je l/mol.cm),  $c$  je koncentrace látky v mol/l a  $d$  je optická dráha (např. tloušťka kyvety) vyjádřena v centimetrech. Absorpční koeficient je pro každý materiál odlišný, ale pro danou sloučeninu při vybrané vlnové délce je jeho hodnota konstantní [35, 36].

Tato metoda se nezaměřuje přímo na plazma, ale je použita k analýze roztoků, jež byly jeho účinku vystaveny.

Koncentrace peroxidu vodíku produkovaného při výboji byla určována za využití specifické reakce s titanovým činidlem [30, 11]. Titanové ionty přítomné v reagentu ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , Titanium(IV) oxysulfate/sulfuric acid solution, CAS: 123334-00-9, Sigma-Aldrich) selektivně reagují s peroxidem vodíku za tvorby žlutého komplexu kyseliny pertitanové ( $\text{H}_2\text{TiO}_4$ ), dle následující rovnice:



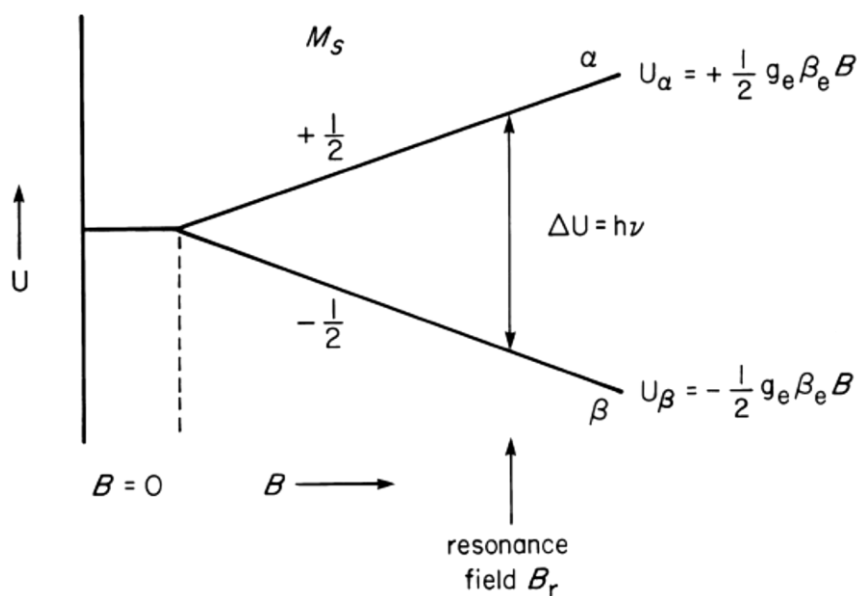
Nejčastěji je produkt zapisován jako  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , neboť lépe vyjadřuje jeho strukturu. Koncentrace peroxidu vodíku je přímo úměrná intenzitě absorpce tohoto titanylového komplexu (maximální absorpce při vlnové délce 407 nm [25]). Přímková kalibrační závislost absorbance  $A_{407}$  jako funkce koncentrace peroxidu vodíku  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  v mmol/l byla určena experimentálně a výsledná rovnice byla následující:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,146 \cdot A_{407} \text{ pro měření na přístroji Infinite M200pro} \quad (13)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4,789 \cdot A_{407} \text{ pro měření na Helios Omega} \quad (14)$$

### 2.5.2 EPR

Použití magnetického pole je jedinečným aspektem magnetické dipólové spektroskopie. Nejjednodušší energetický diagram pro částici se spinem  $\frac{1}{2}$  v magnetickém poli je zobrazen na Obr. 7. Hladiny jsou označeny písmeny  $\alpha$  a  $\beta$ , nebo značením  $M = \pm \frac{1}{2}$ . Změnou statického magnetického pole  $B$  lze dosáhnout separace energetických hladin. Resonanční absorpce nastává v případě, kdy  $\Delta U = h \cdot \nu$ , kde  $\nu$  je frekvence zdroje dopadajícího záření. Velikost přechodu vyjadřuje energii oscilujícího pole  $B_1$ , jež musí být pohlcena pro přechod z nižšího stavu do vyššího. Obvyklé hodnoty, při nichž nastává rezonance, se pohybují okolo 0,3 T pro v přibližně 9 GHz [37].



**Obr. 7** Schéma energetických hladin nejjednoduššího systému (volný elektron) jako funkce aplikovaného magnetického pole  $B$ , zobrazující EPR absorpci.  $U_\alpha$ ,  $U_\beta$  jsou energetické hladiny,  $M = \pm \frac{1}{2}$  reprezentuje spin, odpovídající dané hladině,  $g_e$  je faktor pro volný elektron,  $\beta_e$  je Bohrov magneton [37].

### 2.5.3 ICP-OES

Optická emisní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu je současně kvalitativní i kvantitativní metodou ke stanovení prvků v roztoku. Metoda byla použita k určení především kovových prvků obsažených v roztoku po jeho vystavení působení plazmatu či elektrolýze. Původ kovů v roztoku je dvojitý – buď se jedná o prvky, které byly přítomny před experimentem, tedy pocházející především z použitého elektrolytu, nebo jde o prvky, jež se do roztoku uvolnily vlivem výboje na kovové části reaktoru (zejména elektrody, ale i například chladič boxy). Významnější je v tomto případě elektrolýza roztoku a reakce na kovových částech. Tato metoda má částečně určit míru rozpouštění elektrod do roztoku, která je srovnána pro čistě elektrolytický děj a pro diafragmový výboj [30].

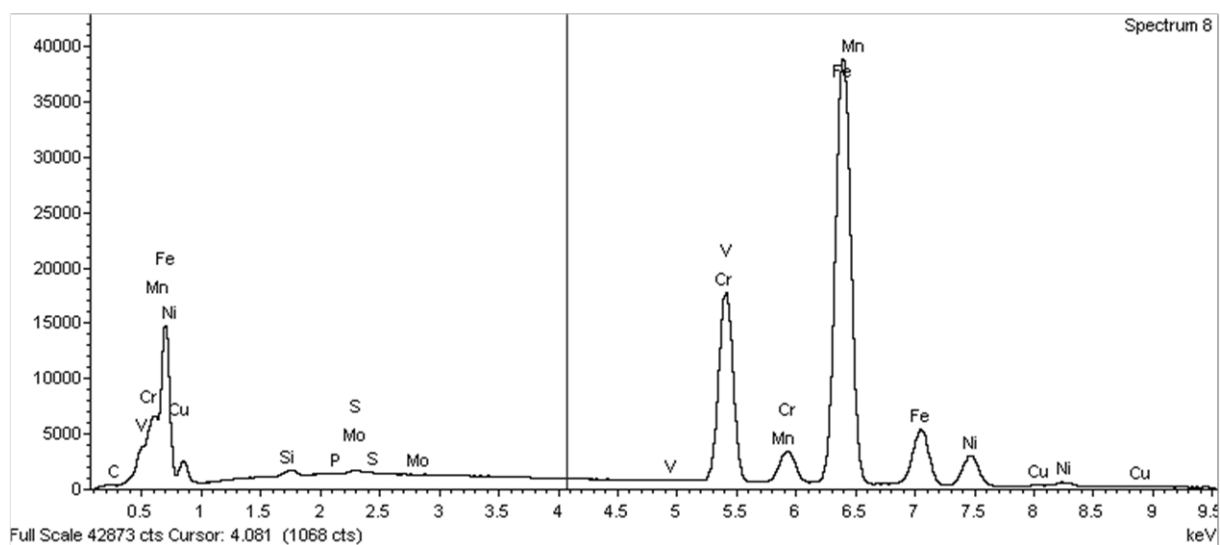
### 2.5.4 SEM-EDS

Skenovací elektronová mikroskopie ve spojení s disperzní spektrometrií rentgenového záření (SEM-EDS) je zřejmě nejznámější a nejrozšířenější z povrchových analytických metod. Zobrazení topografie s vysokým rozlišením a excelentní hloubkou pole jsou produkovány za použití silně fokusovaného skenovacího (primárního) elektronového paprsku. Primární elektrony vstupují do povrchu s energií 0,5–30 kV a generují mnoho nízko-energetických sekundárních elektronů. Intenzita těchto sekundárních elektronů je z velké části řízena povrchovou topografií vzorku. Zobrazení povrchu vzorku je tedy možné zkonstruovat díky měření intenzity sekundárních elektronů jako funkce pozice primárního skenovacího elektronového paprsku. Vysokého rozlišení je rovněž možno dosáhnout díky tomu, že primární elektronový svazek je možné fokusovat do velmi malého bodu ( $< 10$  nm). Vysoká senzitivita vůči topografickým aspektům na vnějším povrchu je dosaženo použitím elektronového paprsku o energii nižší než 1 kV [38].

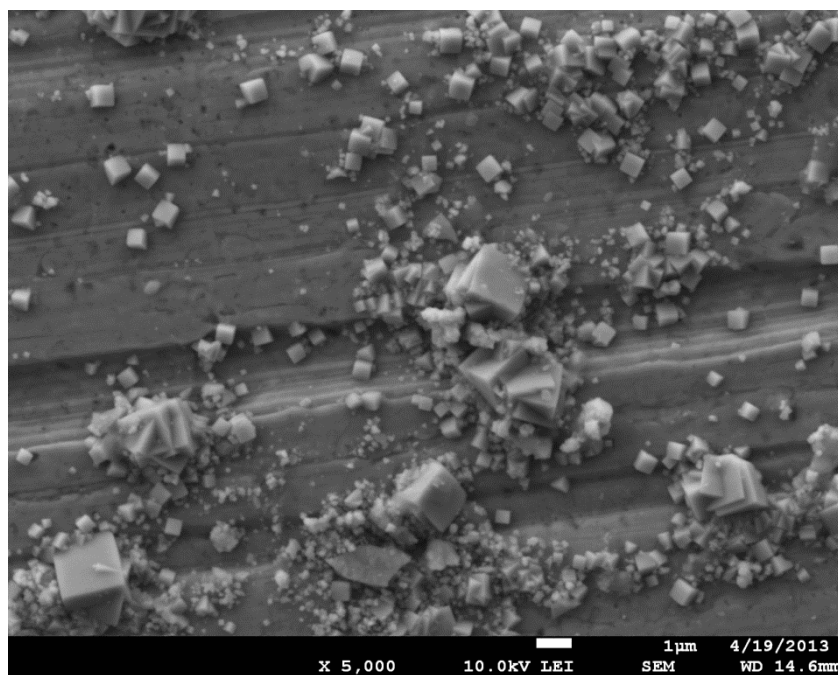
Kromě nízko-energetických sekundárních elektronů dochází při primárním elektronovém bombardování také ke generování zpětně odražených elektronů a rentgenových paprsků. Intenzitu odražených elektronů je možno vztáhnout k atomovému číslu elementu v objemu vzorku. Tím vzniká tzv. materiálový kontrast (různě intenzivní zbarvení míst odpovídá různému chemickému složení materiálu) [39].

SEM doprovázena EDS analýzou je považována za relativně rychlý, levný a v zásadě nedestruktivní přístup k povrchové analýze. Je také často používána k prozkoumání povrchu před přistoupením k technikám, které jsou více specializované a povrchově citlivější [38].

Této metody bylo využito pro analýzu povrchu elektrod.



**Obr. 8** Příklad výstupu SEM-EDS analýzy – spektrum nerezavějící oceli.

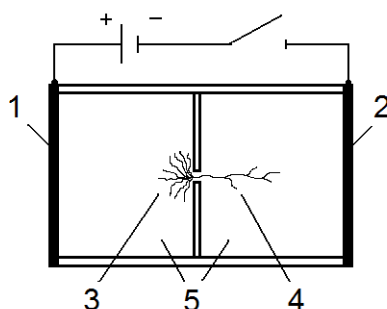


**Obr. 9** Příklad výstupu SEM-EDS analýzy – morfologie měděné elektrody.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Uspořádání plazmatického reaktoru

Obecné uspořádání reaktoru je znázorněno na Obr. 10 níže. Reaktor je rozdělen na dvě části dielektrickou přepážkou s malým otvorem. Elektrody jsou upevněny do konstantní vzdálenosti. Na ně je přiváděno stejnosměrné napětí do 2 kV. V otvoru v diafragmě dochází ke generaci výboje, přičemž ke každé elektrodě směřuje jeden typ streamerů [40]. Toto uspořádání tedy umožňuje studovat jevy probíhající jak pro kladnou, tak pro zápornou polaritu elektrod současně.



**Obr. 10** Obecné schéma reaktoru pro diafragmový výboj. 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – negativní streamer, 4 – pozitivní streamer, 5 – vodivý roztok.

##### 3.1.1 Diafragma

Při experimentech v první části byly použity diafragmy z keramiky Macor<sup>®</sup> firmy Corning Inc. Výhodou tohoto materiálu je dobrá opracovatelnost, odolnost vůči vysokým teplotám, nevodivost (dielektrická konstanta 6,0) a nulová porozita [41]. Použité diafragmy měly tloušťku 1,0 mm. Průměr otvoru byl 0,6 mm pro experiment v malém skleněném reaktoru.

Složením se jedná o přibližně 55% fluoroflogopit v matrici borosilikátového skla. Chemické složení je uvedeno v Tab. 3.

**Tab. 3** Složení keramiky Macor<sup>®</sup> [41].

látká	přibližné množství (% hm.)
oxid křemičitý (SiO <sub>2</sub> )	46
oxid hořečnatý (MgO)	17
oxid hlinitý (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	16
oxid draselný (K <sub>2</sub> O)	10
oxid boritý (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7
fluor (F)	4



V druhé části se pak jednalo o keramiku Shapal<sup>TM</sup>. Narozdíl od Macor, Shapal není keramikou na bázi skla, ale kombinací dvou různých tradičních keramik – AlN a BN. Je také vhodná pro použití v širokém spektru aplikací. Tento materiál má také udávanou porozitu 0 %, zajišťuje výborný odvod tepla, je chemicky odolný a hodnota dielektrické konstanty dosahuje 7,1 [42].

Maximální obsah nečistot udávaný výrobcem je uveden v následující tabulce.

**Tab. 4** Obsah nečistot – Shapal<sup>TM</sup>-M [42] .

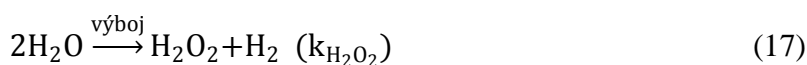
nečistota	Ca	Cr	Mg	Ni	Fe	Si	O
obsah	450 ppm	60 ppm	15 ppm	< 5 ppm	20 ppm	< 15 ppm	0,5 %

### 3.2 Generace peroxidu vodíku

Reakcí OH radikálů vznikajících působením výboje dochází ke generování peroxidu vodíku dle reakce:



Obecně lze systém reakcí uplatňujících se během výboje zapsat dvěma hlavními rovnicemi:



kde  $k_{\text{OH}}$  a  $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$  jsou rychlostní konstanty příslušných procesů. Tyto dvě reakce jsou iniciovány výbojem v roztoku, mohou tedy být přímo ovlivňovány charakteristikou výboje. Vzhledem k tomu, že koncentrace vody zůstává relativně neměnná, řád obou reakcí je uvažován jako nulový [34]. Pak tedy rychlost tvorby peroxidu vodíku lze vyjádřit vztahem

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (18)$$

Integrací vztahu přes čas získáme výraz pro koncentraci peroxidu vodíku v čase výboje

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot t \quad (19)$$

Dle výše uvedeného teoretického vyjádření roste koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  generovaného výbojem ve vodě lineárně v čase a je přímo úměrná rychlostní konstantě  $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$  [11].

Selektivní determinace peroxidu vodíku byla provedena specifickou kolorimetrickou metodou za použití titanového činidla (viz kapitola 2.5.1)

Základem této metody je specifická reakce titaničitých iontů s peroxidem vodíku za tvorby žlutého komplexu. Množství peroxidu vodíku je přímo úměrné absorpci tohoto komplexu při vlnové délce 407 nm. Koncentrace peroxidu vodíku může být tedy snadno spočítána z výsledků UV-VIS spektroskopických měření vzorků.

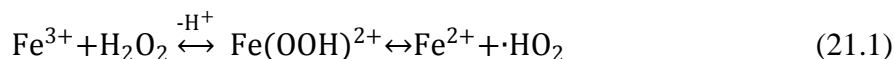
Lineární závislost koncentrace peroxidu vodíku, vyjádřena z rovnice (19) umožňuje určení rychlostní konstanty jeho tvorby pro každý experiment. Kalkulace vychází ze strmosti lineární regrese závislosti koncentrace peroxidu vodíku na době působení výboje. Tato hodnota je

považována za kvantitativní parametr umožňující porovnání efektivity výboje a vlivu různých experimentálních podmínek na produkci peroxidu vodíku.

Nejznámější reakcí způsobující rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$ , vedle rozkladu termického a fotolytického, je Fentonova reakce. Při ní se železnaté ionty oxidují peroxidem vodíku dle reakce:



Vzniklé ionty  $\text{Fe}^{3+}$  mohou dále reagovat s  $\text{H}_2\text{O}_2$  a hydroperoxylovým radikálem, čímž dochází k regeneraci  $\text{Fe}^{2+}$  [11]:

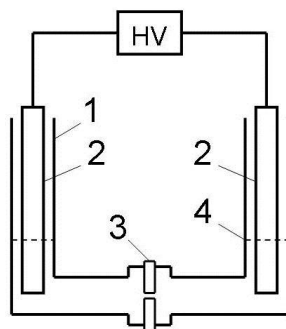


Závislost množství generovaného peroxidu vodíku v různých roztocích je podstatou první části této práce, ve druhé části je pak tato závislost vyhodnocována spolu s vlivem materiálu elektrod použitých v reaktoru.

### 3.3 Vliv alkoholu na efektivitu výboje

Měření tohoto experimentu bylo prováděno v Centru kompetence pro inovace (ZIK) *plasmatis* v Greifswaldu, Německo.

Pro měření byl navržen a zkonstruován malý skleněný dávkový reaktor (Obr. 11). Experimentální parametry jsou shrnuty v Tab. 5 níže. Rozměry reaktoru byly omezeny jeho využitím i pro přípravu vzorků pro stanovení metodou EPR, jež vyžadovala malý objem testovaného roztoku.



**Obr. 11** Schéma reaktoru pro diafragmový výboj. 1 – stěna reaktoru, 2 – elektrody, 3 – diafragma, 4 – výška hladiny roztoku.

**Tab. 5** Parametry výbojového reaktoru

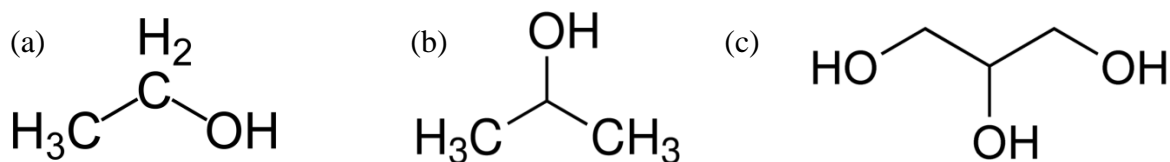
Parametr	Hodnota
Materiál reaktoru	Sklo
Materiál elektrod	Hliník
Výška ramen	10 cm
Vzdálenost elektroda – diafragma	3,5 cm
Objem roztoku	2 x 5 ml
Vnější chladicí médium	Voda
Zdroj	DC
Průměrný výkon	100 W

Pro tento reaktor byl vzhledem k malému objemu nejprve změřen teplotní profil při výboji s krokem 0,05 s. Z tohoto údaje pak byl odvozen čas pro úpravu vzorků. Cílem bylo zjistit vliv přidavku různých alkoholů ke stejnému výchozímu roztoku na generaci peroxidu vodíku, jež je brán jako ukazatel efektivity výboje.

V rámci experimentu byla změřena závislost množství peroxidu vodíku na čase výboje pro čistý roztok NaCl. Tento elektrolyt byl použit pro nastavení výchozí vodivosti testovaných roztoků na hodnotu 400  $\mu\text{S/cm}$ . Tato hodnota byla vybrána proto, že při ní tvorba peroxidu vodíku dosahuje svého maxima [30].

Reaktor byl během testování ponořen do větší nádoby s vodou a ledem tak, aby docházelo k chlazení přes jeho stěny. Peroxid vodíku je látka citlivá na teplotu, bylo tedy nutné udržet teplotu pod 40 °C po dostatečně dlouhou dobu. Zvýšená teplota také vede k výraznějšímu vypařování roztoku. Testovaný roztok o celkovém objemu 10 ml byl vystaven působení výboje po dobu 45 s, vzorky byly odebírány po 15 s. Následně byly přidány k titanovému činidlu v poměru 2:1 a koncentrace vzniklého komplexu byla stanovena spektroskopicky na přístroji Infinite M200pro (Tecan Group, Ltd., Männedorf, Švýcarsko). Měření probíhala ve fixním režimu, pro vlnovou délku maxima absorpce zkoumané látky 407 nm, šířka pásu byla 9 nm. Analýza byla prováděna v mikropatech s 96 otvory.

V další části byly připraveny roztoky alkoholů. Pro testování byly vybrány ethanol, isopropylalkohol a glycerol:



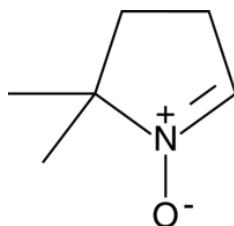
**Obr. 12** Strukturní vzorce ethanolu (a), isopropanolu (b) a glycerolu (c).

V centru zájmu stálo srovnání jednak vlivu vnesení další OH-skupiny do roztoku, jednak vliv počtu těchto skupin.

Vodné roztoky alkoholů byly připraveny v rozsahu koncentrací 0,01–0,05 mol/l. Pro jejich přípravu byly použity čisté (> 99%) alkoholy. Vodivost testovaných roztoků byla upravena přidavkem NaCl na hodnotu 400  $\mu\text{S/cm}$ . Vzorky pro určení obsahu peroxidu vodíku byly

odebírány po 15 sekundách působení výboje. Byly ihned smíchány s titanovým činidlem v poměru 2:1. Každý experiment byl opakován třikrát, přičemž pokaždé byly odebrány tři vzorky pro každou elektrodovou část reaktoru a vyhodnoceny stejným postupem jako čistý roztok NaCl.

Ve stejném reaktoru byla provedena i příprava vzorků pro analýzu elektronovou paramagnetickou resonancí. Jako spinová past (spin trap) na zachycení radikálů byl použit DMPO (Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid), jehož struktura je znázorněna na Obr. 13.



**Obr. 13** DMPO – zjednodušený strukturní vzorec.

Tuto analýzu laskavě provedla Helena Tresp z ZIK *plasmatis*. Měření bylo provedeno pro čistý roztok NaCl a pro roztok obsahující 0,05 mol/l ethanolu. K tomuto roztoku byl přidán DMPO a vzorek byl vystaven působení výboje po dobu 15 s. Stanovení proběhlo pro anodový a katodový prostor zvlášť dle protokolu vydaného výrobcem lapače radikálů.

### 3.4 Vliv elektrodového materiálu na efektivitu výboje

Měření pro tuto část práce probíhala na Fakultě chemické VUT v Brně, s výjimkou metody ICP-OES, jež byla prováděna Mgr. Alešem Hrdličkou, Ph.D., na pracovišti Masarykovy Univerzity. Analýza pomocí SEM-EDS byla provedena Ing. Martinem Zmrzlým, Ph.D., v laboratoři Centra materiálového výzkumu.

Schematické uspořádání reaktoru bylo shodné s prvním experimentem. Byl použit reaktor z polykarbonátu o celkovém objemu 4 litry. Prostor byl rozdělen polykarbonátovou přepážkou kruhovým otvorem o průměru 10 mm uprostřed. Pro experimenty zahrnující výboj byla přes tento otvor silikonem upevněna keramická diafragma, čímž se otvor propojující oba elektrodové prostory zmenšil na 1 mm v průměru.

Testovací roztok byl pro všechny experimenty shodný. Jednalo se o roztok NaCl v destilované vodě, aby bylo dosaženo výchozí vodivosti 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Během experimentu byly vloženy do každé elektrodové části chladicí boxy s ledem, zajišťující teplotu testovaného roztoku nepřesahující 20°C. Tyto boxy byly umístěny ve vzdálenosti přibližně 10 cm od diafragmy a dle simulací [30] by neměly být nijak proudově zatíženy, neočekávalo se tedy, že by významněji zasahovaly do procesů probíhajících v okolí výboje.

Cílem měření bylo určit jednak množství vznikajícího peroxidu vodíku jako ukazatel efektivitu výboje při použití elektrod z různých materiálů, jednak míru jejich rozpouštění do roztoku jak při vystavení výboji, tak při pouhé elektrolýze. Peroxid vodíku při elektrolýze nevzniká [43], při výboji může uvolňovaný materiál elektrod působit jako katalyzátor jeho rozkladu [40].

Vzorky pro stanovení peroxidu vodíku byly odebírány s časovým intervalem 4 minuty, přičemž celková doba experimentu byla 1 hodina. Odebraný roztok byl ihned smíchán s titanovým činidlem. Měření absorbance proběhlo do 6 hodin od přípravy vzorků. V tomto časovém horizontu je vytvořený barevný komplex stabilní. Pro experimenty ve školní laboratoři byl použit přístroj Helios-Omega (ThermoScientific), vzorky byly měřeny ve skleněné kyvetě o tloušťce 1 cm.

Po proběhnutí experimentu byly též odebrány vzorky, které byly podrobeny analýze pomocí ICP. Tyto vzorky byly odebrány zvlášť pro každou elektrodovou oblast. Další sada vzorků byla připravena vystavením stejného výchozího roztoku elektrolýze po celkovou dobu 1 hodiny při stejné hodnotě elektrického proudu, jaký odpovídal proudu procházejícímu při výboji, tedy přibližně 55 mA.

Pro každý materiál elektrod byl pokus opakován třikrát pro oba vyhodnocované procesy (působení výboje i elektrolýza).

### **3.4.1 Elektrody**

Jako elektrody byly použity destičky o rozměru 5 x 12 cm, přičemž aktivní plocha (ponořená pod hladinou roztoku) byla 5 x 8 cm. Vybrány byly následující materiály: leštěná nerezavějící ocel (nerez), platina, hliník, uhlík a měď.

Nerezové elektrody jsou pro svou dostupnost velmi rozšířené [44, 30 a další]. Platina má velmi stabilní povrch a bývá využívána pro studium absorpčních procesů v elektrochemických systémech [45]. Hliníkové elektrody byly použity v experimentech prováděných v ZIK plasmatis a jsou také studovány různými autory [46, 47]. Uhlíkové materiály jsou používány např. ve výrobě chloru či elektrometalurgických procesech. Jsou také uváděny jako perspektivní materiál pro elektrochemickou syntézu peroxidu vodíku [45]. Měď nachází uplatnění např. při sterilizačních procesech [48] či environmentálních aplikacích [49].

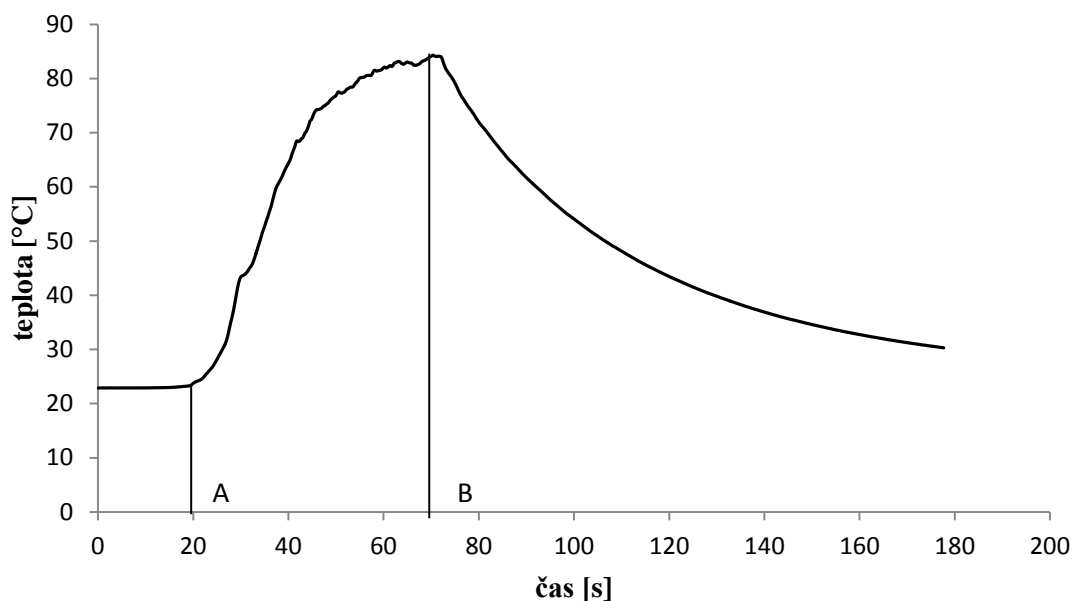
Tyto materiály byly podrobeny analýze na SEM-EDS pro ověření přesného složení před experimentem, v případě hliníku a mědi, které jeví největší známky poškození, i po experimentu. Získána byla jednak spektra složení materiálu, jednak snímky dokládající povahu a míru koroze elektrod.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Výsledky části Vliv alkoholu na efektivitu výboje

V této kapitole jsou shrnuty výsledky významné pro první část práce. Je zde uveden teplotní profil experimentu, vztažné měření obsahu peroxidu vodíku v roztoku NaCl po vystavení výboji a především je vyhodnocen vliv přídavku alkoholů na efektivitu výboje. Uvedeny jsou také orientační výsledky měření metodou EPR, které jsou srovnány pro roztok NaCl bez alkoholu a s 0,05 mol/l ethanolu.

#### 4.1.1 Teplotní profil průběhu experimentu

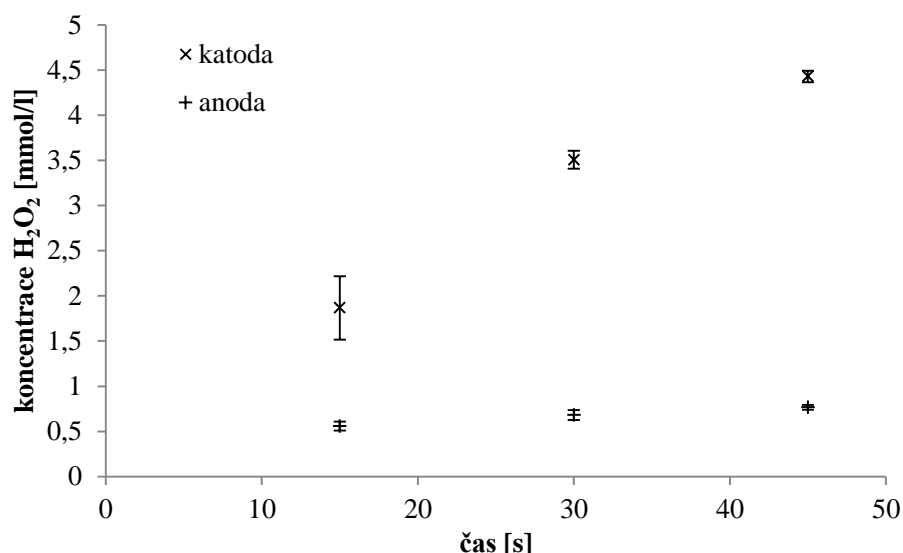


**Obr. 14** Teplotní profil roztoku vystaveného působení elektrického výboje o výkonu 100 W. Čary A a B znázorňují zapnutí, resp. vypnutí zdroje napětí.

Z Obr. 14 je patrné, že nárůst teploty během prvních přibližně 30 sekund je téměř lineární. Celková změna teploty proběhla při dodávaném výkonu 100 W z původní teplotní rovnováhy s okolím 23°C na 84°C. Po vypnutí výboje následoval krátký úsek, v němž teplota zůstávala prakticky neměnná vlivem tepelné kapacity elektrod. Poté se začal roztok exponenciálně ochlazovat.

#### 4.1.2 Referenční měření s NaCl

Pro určení referenčních hodnot koncentrace peroxidu vodíku byl proveden test roztoku obsahujícího pouze NaCl za stejného výkonu, 100 W. Celkový čas experimentu byl 45 s, vzorky byly odebrány vždy po 15 s. Celkový čas byl omezen velikostí reaktoru, respektive zahříváním testovaného roztoku.



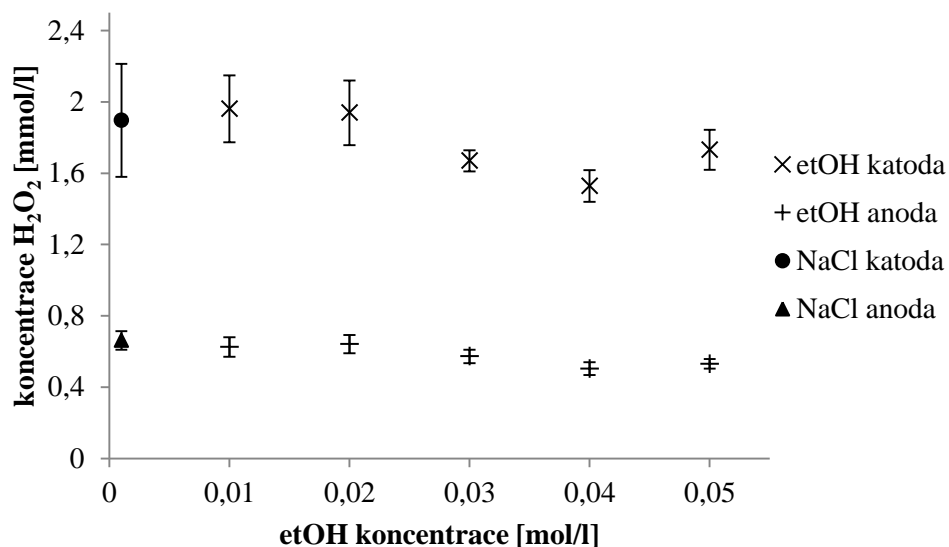
**Obr. 15** Závislost koncentrace peroxidu vodíku na čase pro vodný roztok NaCl o počáteční vodivosti 400  $\mu\text{S/cm}$  při výkonu 100 W.

Již po 45 s dochází k výraznému zahřívání roztoku, jak je znázorněno na Obr. 14. Vzhledem k tomu není proces produkce peroxidu vodíku lineární. Peroxid vodíku je látka citlivá na teplotu a již při zahřátí nad 40 °C dochází k jejímu termickému rozkladu velmi významně. Proto byl čas dalších pokusů zkrácen na 15 sekund, kdy již koncentrace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosahuje relativně vysokých a snadno měřitelných hodnot, ale celý systém není příliš zahříván a je tedy omezen vliv teploty na obsah peroxidu vodíku. Koncentrace peroxidu vodíku v prostoru katody po celém procesu dosáhla 4,4 mmol/l, po 15 s byla tato hodnota 1,9 mmol/l. To dává výslednou (net) rychlost produkce  $3,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/W} \cdot \text{min}$ . K této hodnotě jsou vztažena další měření probíhající ve stejném reaktoru. V prostoru anody dosáhla odpovídající rychlost pouze hodnoty  $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/W} \cdot \text{min}$  při produkci 0,6 mmol/l za čas 15 s.

Chybové úsečky zobrazené v grafech jsou určeny z vypočtených hodnot pomocí funkce SMODCH tabulkového editoru MS Excel 2010.

#### 4.1.3 Peroxid vodíku v alkoholových roztocích

Vzorky pro určení obsahu peroxidu vodíku byly odebírány po 15 sekundách působení výboje. Byly ihned smíchány s titanovým činidlem v poměru 2:1. Každý experiment byl opakován třikrát, přičemž pokaždé byly odebrány tři vzorky pro každou elektrodovou část reaktoru. Větší význam má sledování koncentrace peroxidu vodíku, respektive rychlosti jeho tvorby, v katodové části reaktoru. V části anodové je obvyklá produkce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> přibližně čtyřikrát nižší a dříve dochází je vytvoření určité pseudorovnováhy, kdy se koncentrace peroxidu vodíku s časem působení výboje již nezvyšuje, či zvyšuje jen velmi zvolna.



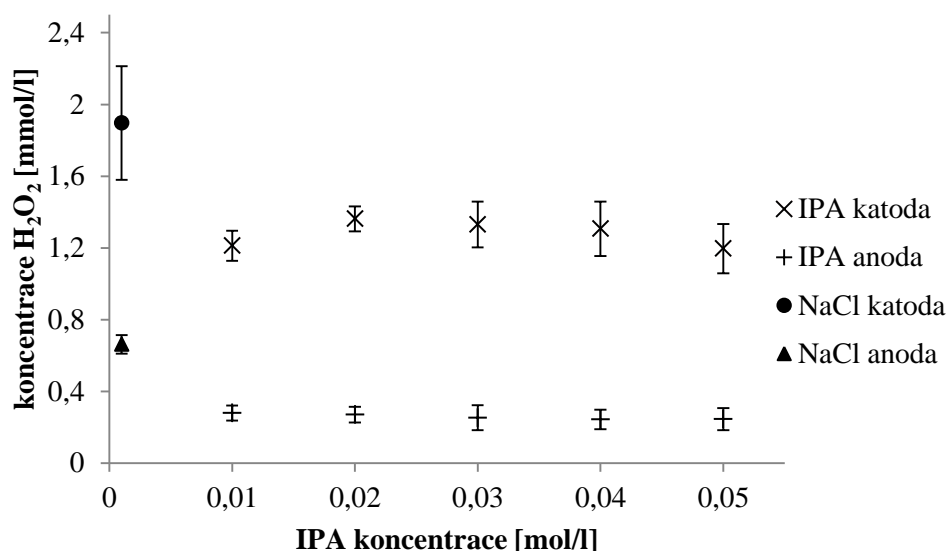
**Obr. 16** Závislost koncentrace peroxidu vodíku na koncentraci ethanolu při vystavení výboji o výkonu 100 W po dobu 15 s. Pro srovnání uvedeny odpovídající hodnoty pro roztok bez alkoholu (pouze NaCl). *etOH* = ethanol.

**Tab. 6** Rychlost produkce peroxidu vodíku pro jednotlivé koncentrace ethanolu.

Koncentrace ethanolu [mol/l]	rychlost produkce H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/W·min]
0,00	$3,8 \cdot 10^{-7}$
0,01	$3,9 \cdot 10^{-7}$
0,02	$3,9 \cdot 10^{-7}$
0,03	$3,3 \cdot 10^{-7}$
0,04	$3,1 \cdot 10^{-7}$
0,05	$3,5 \cdot 10^{-7}$

Přidání ethanolu k reakčnímu roztoku nemělo významný vliv na množství generovaného peroxidu vodíku. V rámci chyby měření se nacházely všechny zjištěné hodnoty. Mírný pokles naznačovaly pouze koncentrace 0,03 a 0,04 mol/l alkoholu. Ve srovnání s prací L. Němcové [50] nebylo zjištěno výrazné zvýšení množství H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> při použití stejné koncentrace alkoholu, což může být dáno jinými parametry reakčního systému. Pro roztok o nejvyšší koncentraci byla provedena ještě analýza pomocí EPR, jejíž výsledky jsou uvedeny v kapitole 4.1.4.



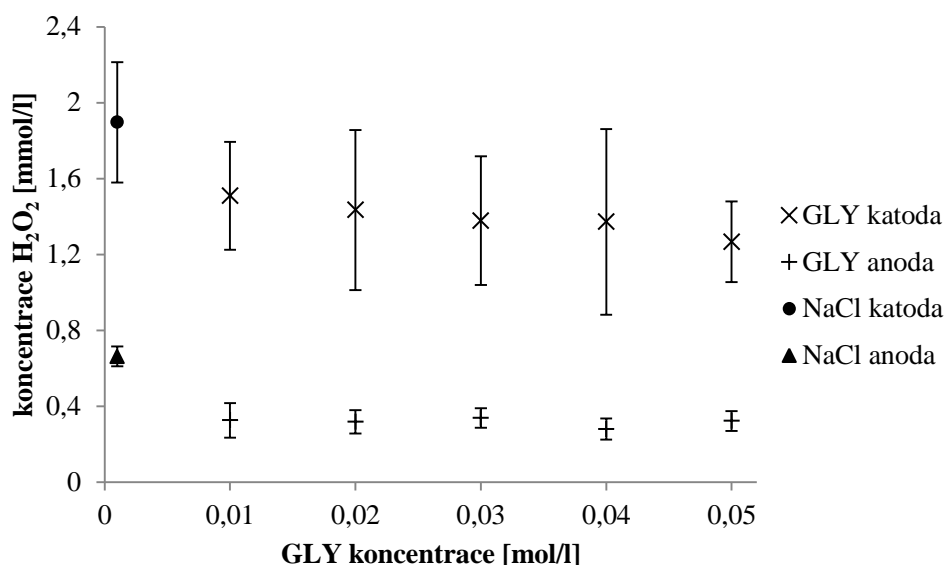


**Obr. 17** Závislost koncentrace peroxidu vodíku na koncentraci isopropylalkoholu při vystavení výboji o výkonu 100 W po dobu 15 s. Pro srovnání uvedeny odpovídající hodnoty pro roztok bez alkoholu. IPA = isopropylalkohol.

**Tab. 7** Rychlost produkce peroxidu vodíku pro jednotlivé koncentrace isopropylalkoholu.

koncentrace isopropylalkoholu [mol/l]	rychlost produkce H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/W·min]
0,00	$3,8 \cdot 10^{-7}$
0,01	$2,4 \cdot 10^{-7}$
0,02	$2,7 \cdot 10^{-7}$
0,03	$2,7 \cdot 10^{-7}$
0,04	$2,6 \cdot 10^{-7}$
0,05	$2,4 \cdot 10^{-7}$

V testovaném rozsahu koncentrací nedocházelo při přidání isopropylalkoholu k výchozímu roztoku NaCl o vodivosti 400 mS/cm během 15 s vystavení působení výboje k nárůstu celkové rychlosti tvorby peroxidu vodíku. Naopak, pro nejnižší a nejvyšší koncentrace byly hodnoty až o 20 % nižší od střední naměřené hodnoty pro čistý roztok NaCl. Vzájemné hodnoty byly pro celý rozsah koncentrací srovnatelné jak pro anodovou, tak pro katodovou část, s mírným nárůstem při středních koncentracích.

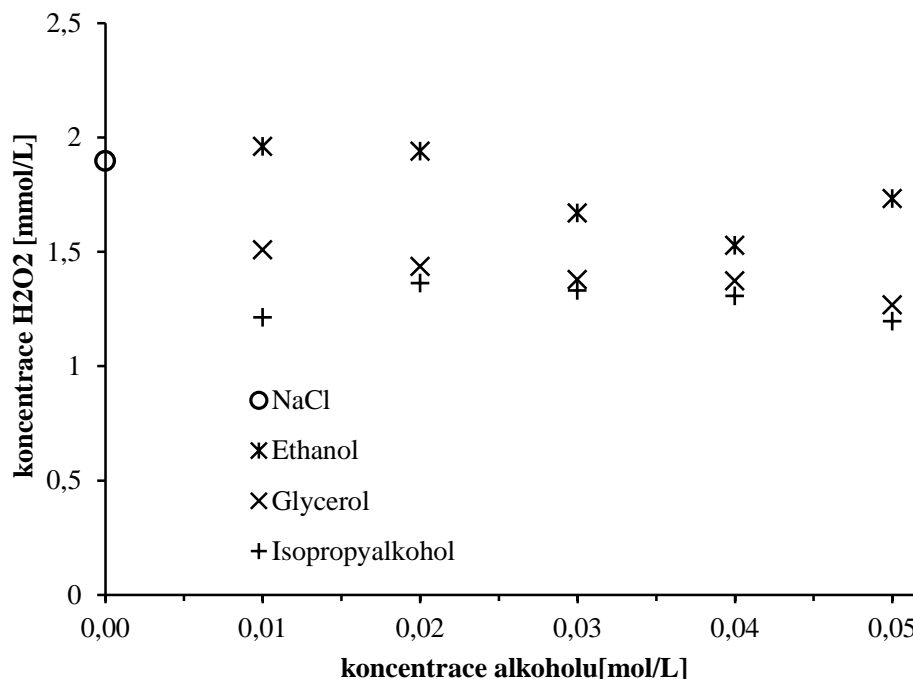


**Obr. 18** Závislost koncentrace peroxidu vodíku na koncentraci glycerolu při vystavení výboji o výkonu 100 W po dobu 15 s. Pro srovnání uvedeny odpovídající hodnoty pro roztok bez alkoholu. GLY = glycerol.

**Tab. 8** Rychlost produkce peroxidu vodíku pro jednotlivé koncentrace glycerolu.

koncentrace glycerolu [mol/l]	rychlost produkce H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/W·min]
0,00	$3,8 \cdot 10^{-7}$
0,01	$3,0 \cdot 10^{-7}$
0,02	$2,9 \cdot 10^{-7}$
0,03	$2,8 \cdot 10^{-7}$
0,04	$2,7 \cdot 10^{-7}$
0,05	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Dosažené rychlosti produkce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> byly při použití glycerolu nižší. Trend rychlosti produkce s koncentrací dle středních naměřených hodnot je mírně klesající. Pro tyto roztoky však přes dodržení stejného postupu experimentu byl největší rozptyl zjištěných hodnot. K takovému rozptylu hodnot mohlo dojít vlivem struktury glycerolu, kdy mohly být v různých případech atakovány různé hydroxylové skupiny vlivem neuspořádanosti výboje. Chyba pro hodnoty naměřené v anodové části je přibližně shodná s chybou ostatních měření, stejně jako průměrné hodnoty.

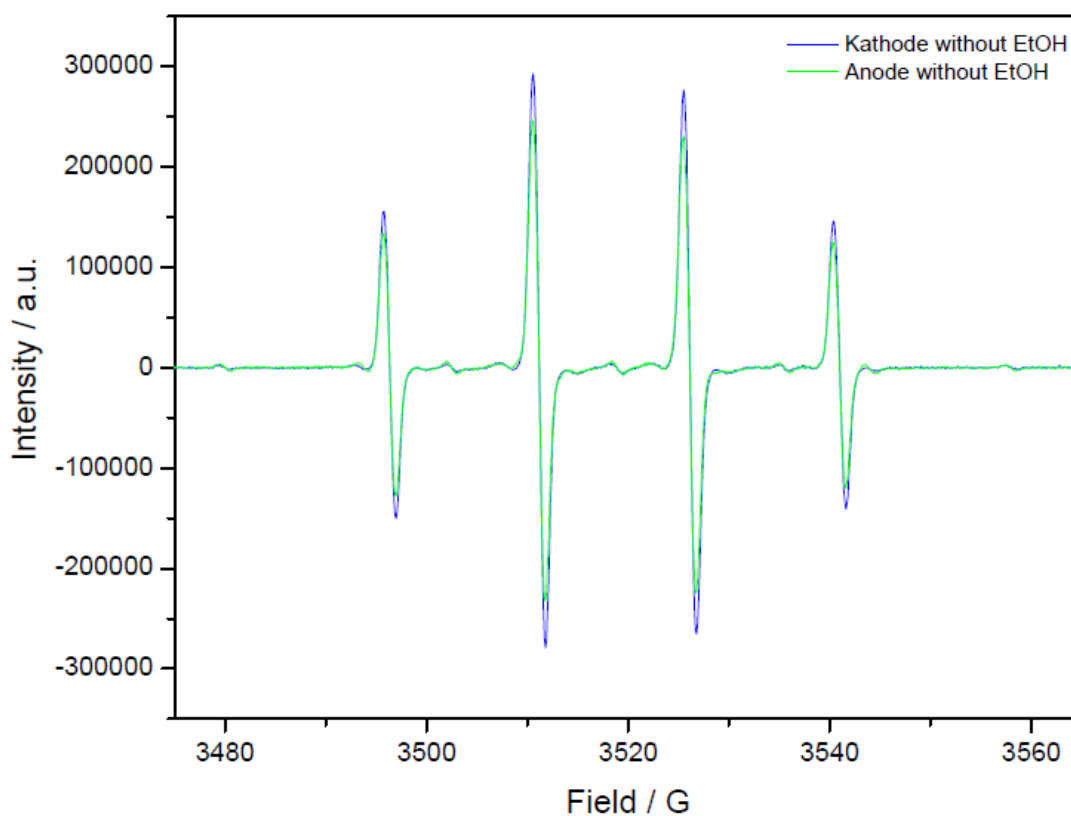


**Obr. 19** Shrnutí – závislost koncentrace peroxidu vodíku v katodové části reaktoru na koncentraci různých alkoholů při vystavení výboji o výkonu 100 W po dobu 15 s. Pro srovnání uvedeny odpovídající hodnoty pro roztok bez alkoholu.

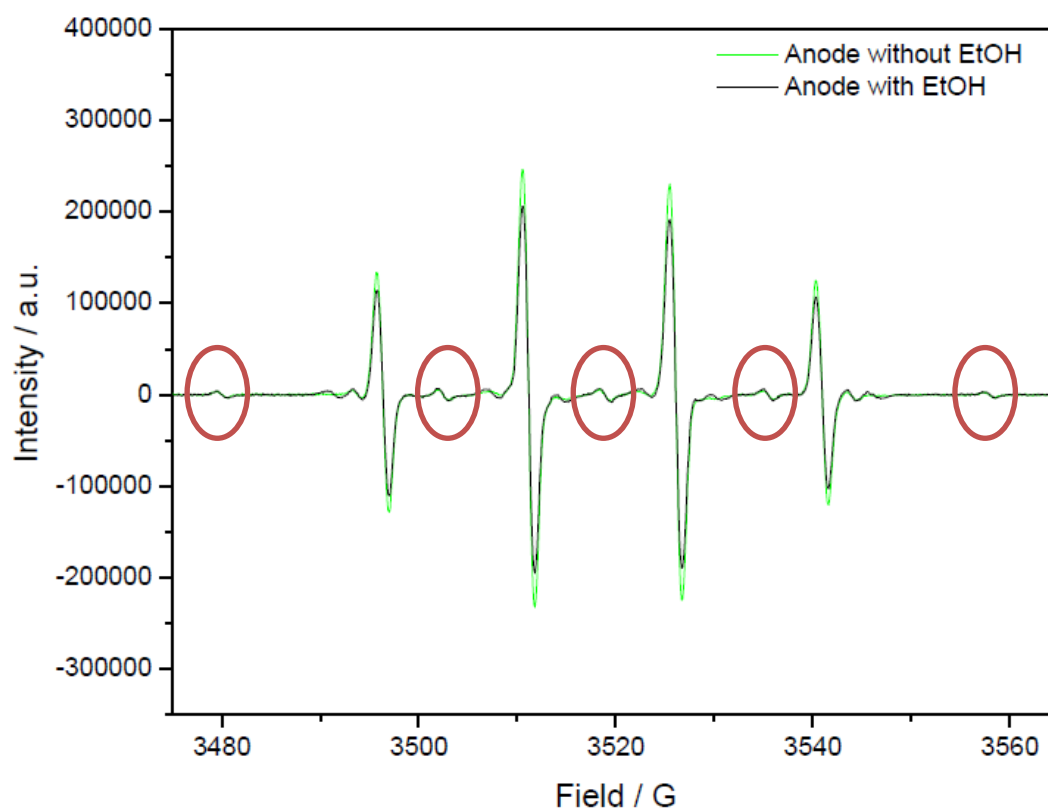
V žádném testovaném případě nedošlo při přidání alkoholu k původnímu roztoku NaCl ke zvýšení množství produkovaného peroxidu vodíku při stejných podmínkách výboje. Naopak, přidavek isopropylalkoholu a glycerolu vede k poměrně výraznému poklesu množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  a to v řádu přibližně 20 %. Hodnoty naměřené pro anodový prostor byly ve všech případech nižší než pro katodový prostor, což je dáno distribucí energie a z toho plynoucích rozdílných reakcí odehrávajících se při obou polaritách. Zatímco pro isopropylalkohol a glycerol bylo množství vzniklého peroxidu vodíku nižší než odpovídající množství pro čistý roztok NaCl, v případě ethanolu byly srovnatelné.

#### 4.1.4 EPR

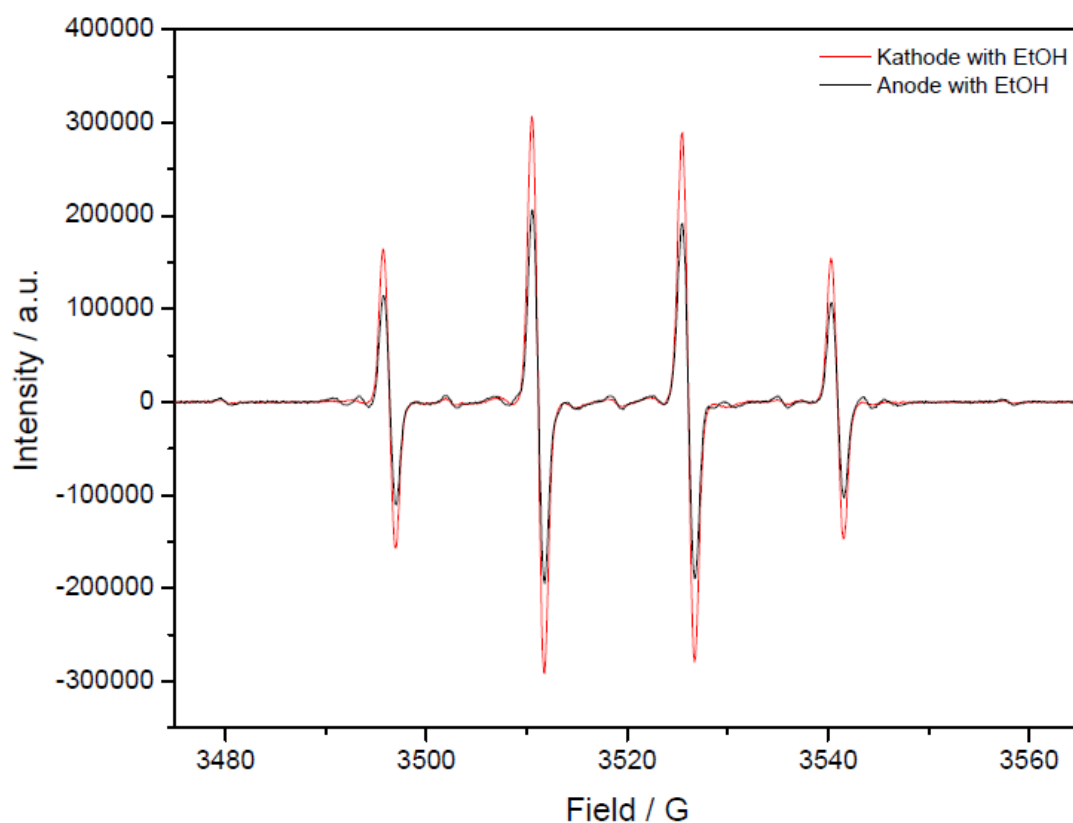
Výstupem EPR jsou následující spektra. Jednotlivé píky byly dle databáze přiřazeny odpovídajícím radikálům. Ve spektrech osa Field představuje intenzitu magnetické indukce s jednotkou Gauss. Vztah k jednotce SI, Tesla, je  $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$ . Svislá osa – Intensity – odpovídá intenzitě signálu v arbitrárních jednotkách.



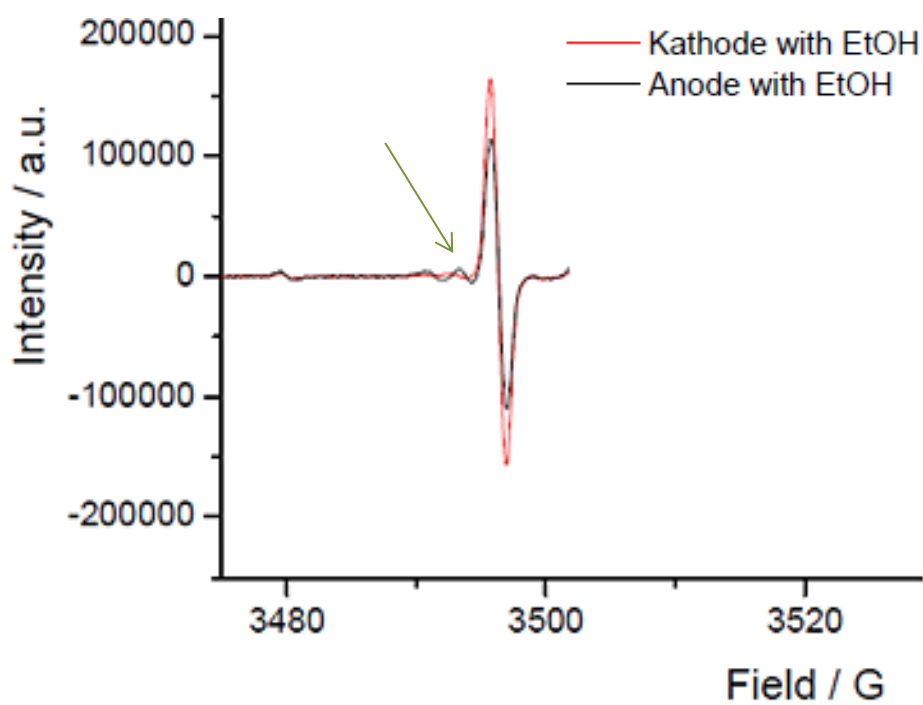
**Obr. 20** Spektrum pro katodovou a anodovou část roztoku bez alkoholu.



**Obr. 21** Spektrum pro anodovou část roztoku bez (without) a s (with) přidavkem ethanolu. Červeně zakroužkovány píky vodíkového radikálu.



*Obr. 22* Spektrum pro katodovou a anodovou část roztoku s alkoholem.



*Obr. 23* Detail jednoho promítnutí nového píku v anodovém prostoru pro roztok s ethanolem.

Nejvýraznější píky zachycené na spektrech odpovídají hydroxylovým radikálům. Nižší píky, zaznačené na Obr. 21, představují přítomnost  $\cdot\text{H}$  radikálů. Při přidání ethanolu k roztoku, v němž je proveden experiment, došlo v anodovém prostoru k zachycení nového píku. Tento pík pravděpodobně odpovídá přítomnosti ethanol-radikálu a je v detailu zobrazen na Obr. 23. Přestože pík tohoto radikálu není příliš intenzivní, může ovlivňovat další reakce. V prostoru katody se tento pík nezobrazuje.

Zároveň je ze spekter patrné, že přidáním ethanolu dojde ke snížení intenzity i celkové plochy píku pro OH radikály. Ethanol tedy funguje jako zhášec těchto radikálů.

## 4.2 Výsledky části Vliv elektrodového materiálu na efektivitu výboje

Tato kapitola shrnuje výsledky druhé části práce. Jako výchozí údaje jsou uvedena složení jednotlivých elektrod. Jsou zde uvedeny závislosti množství peroxidu vodíku na čase výboje pro různé materiály elektrod. Následuje vyhodnocení výsledků zjištěných metodou ICP-OES roztoků získaných jednak po elektrolýze, jednak po výboji při stejném proudovém zatížení. Poslední podkapitola je věnována výstupům metody SEM-EDS, je srovnána míra a typ koroze elektrod z mědi a hliníku v různých částech elektrod taktéž pro elektrolýzu i experiment zahrnující výboj.

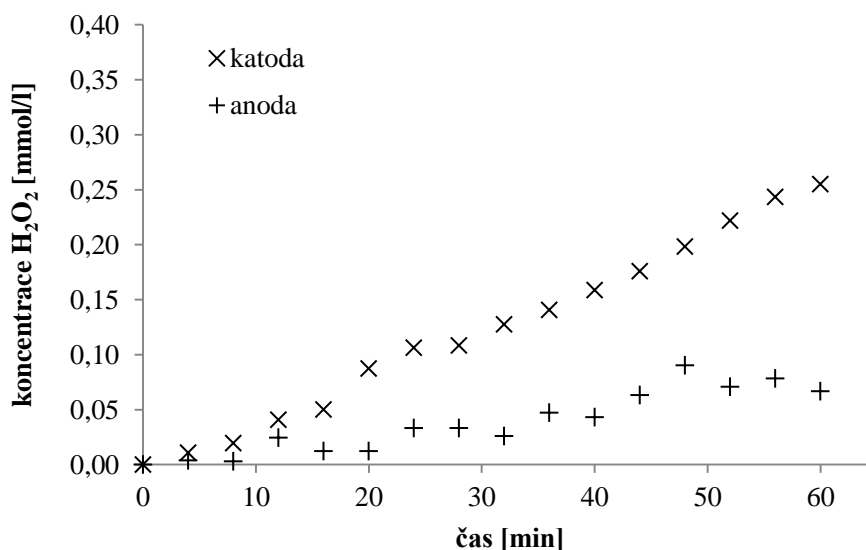
### 4.2.1 Složení elektrod

Prvkové složení elektrod stanovené pomocí SEM-EDS analýzy jsou shrnuty v Tab. 9 níže. Uvedeny jsou pouze složky obsaženy v množství vyšším než 0,1 %. Platinové a uhlíkové elektrody nebyly testovány, neboť lze předpokládat jejich čistota.

**Tab. 9** Složení elektrod – výstup analýzy SEM-EDS

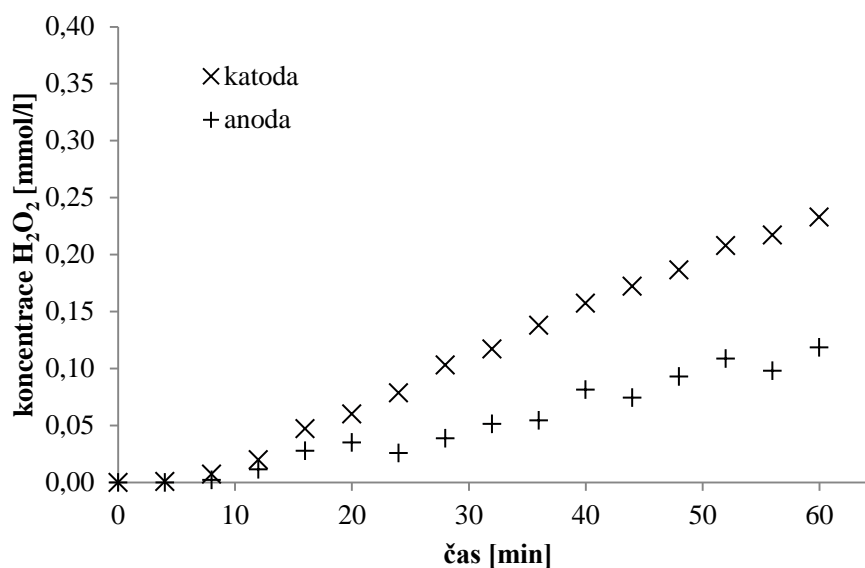
materiál	prvkové složení
nerezavějící ocel	Fe (69,67 %), Cr (17,65 %), Ni (10,40 %), Mn (1,29 %), Cu (0,34 %), Mo (0,31 %), Si (0,18 %), V (0,11 %)
měď	Cu (99,02 %), O (0,93 %)
hliník	Al (99,63 %), Fe (0,31 %)

### 4.2.2 Peroxid vodíku pro různé materiály elektrod



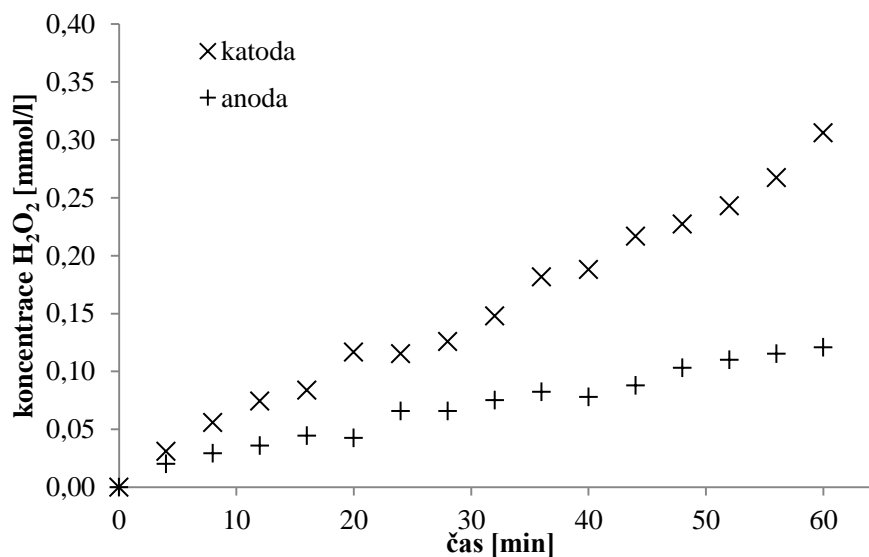
**Obr. 24** Koncentrace peroxidu vodíku v závislosti na čase výboje pro elektrody z nerezavějící oceli.

Produkce peroxidu vodíku při použití elektrod z nerezavějící oceli dosáhla po 1 hodině výboje hodnoty 0,26 mmol/l, což vzhledem k objemu reaktoru odpovídá rychlosti tvorby  $9,35 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min. V anodové části byla produkce přibližně čtvrtinová, s rychlostí produkce  $2,42 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min.



**Obr. 25** Koncentrace peroxidu vodíku v závislosti na čase výboje pro platinové elektrody.

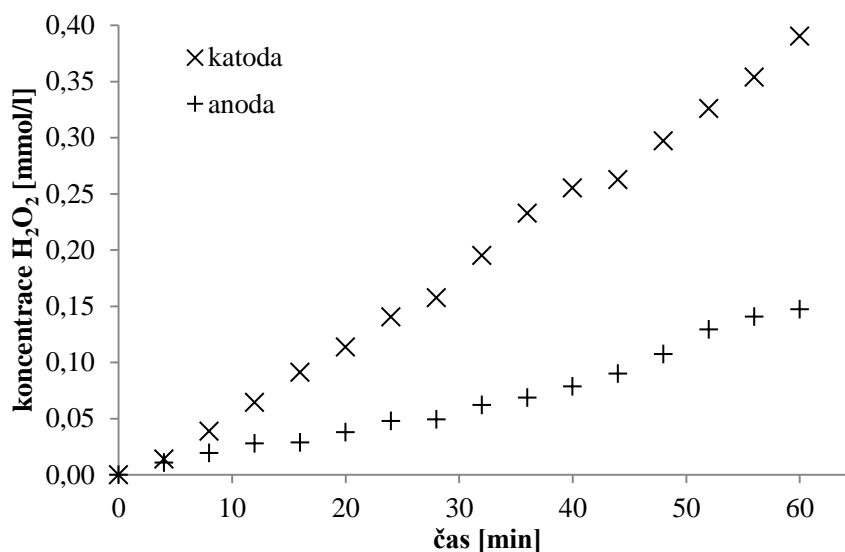
Produkce peroxidu vodíku při použití elektrod potažených platinou dosáhla po 1 hodině výboje hodnoty 0,23 mmol/l, což vzhledem k objemu reaktoru odpovídá rychlosti tvorby  $8,54 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min. V anodové části byla produkce přibližně poloviční, s rychlostí produkce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $4,36 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min. Na rozdíl od ostatních elektrod, v případě platiny došlo k významnější generaci peroxidu vodíku až po 10 minutách experimentu.



**Obr. 26** Koncentrace peroxidu vodíku v závislosti na čase výboje pro elektrody z hliníku.

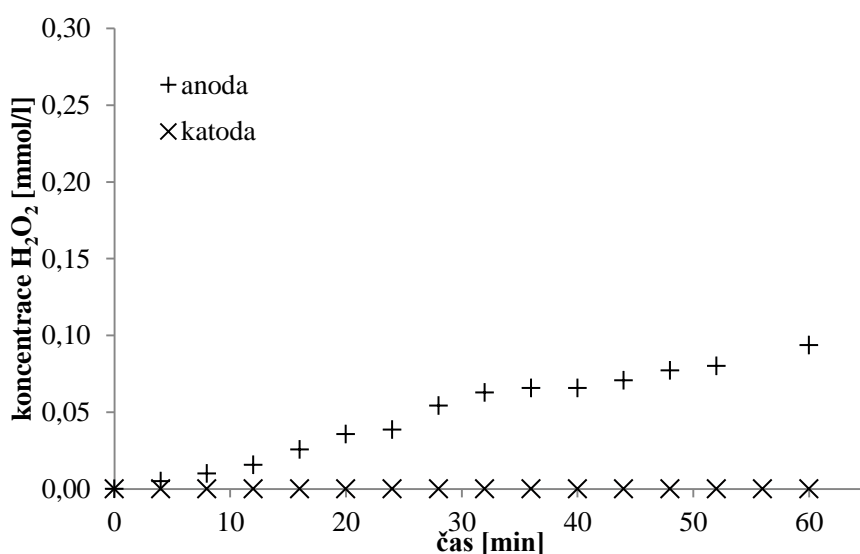
Produkce peroxidu vodíku při použití hliníkových elektrod dosáhla po 1 hodině výboje hodnoty 0,31 mmol/l, což vzhledem k objemu reaktoru odpovídá rychlosti tvorby  $1,12 \cdot 10^{-7}$  mol/W·min. V anodové části byla produkce poloviční, s rychlostí produkce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $4,43 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min.





**Obr. 27** Koncentrace peroxidu vodíku v závislosti na čase výboje pro uhlíkové elektrody.

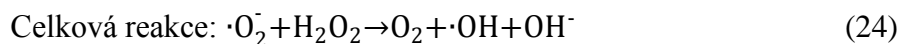
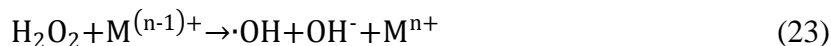
Produkce peroxidu vodíku při použití uhlíkových elektrod dosáhla po 1 hodině výboje hodnoty 0,39 mmol/l, což vzhledem k objemu reaktoru odpovídá rychlosti tvorby  $1,43 \cdot 10^{-7}$  mol/W·min. V anodové části byla produkce přibližně poloviční, s rychlostí produkce  $H_2O_2$   $5,40 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min. Použité hodnoty jsou průměrem pouze dvou měření. Třetí experiment byl prováděn po experimentech s použitím měděných elektrod a pravděpodobně v důsledku znečištění nedocházelo ke generování peroxidu vodíku v katodové části.



**Obr. 28** Koncentrace peroxidu vodíku v závislosti na čase výboje pro měděné elektrody.

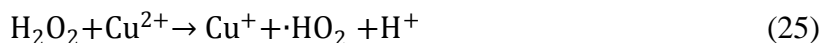
V anodové části dosáhla rychlost produkce  $H_2O_2$  hodnoty  $3,45 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min, což je srovnatelné s ostatními elektrodovými materiály. V prostoru katody ovšem nebyl v průběhu celého experimentu detekován žádný peroxid. Po skončení experimentu se na chladicích boxech nacházela velmi slabá vrstva povlaku, jež mohl být tvořen mědí. To mohlo ovlivnit rozložení napětí v celém systému, a současně měď mohla přímo ovlivnit probíhající reakce.

Je pravděpodobné, že přítomné ionty mědi uvolněné z elektrody se podílejí na odbourání peroxidu vodíku dle reakcí znázorněných v následujících rovnicích [51], přičemž rovnice (23) odpovídá Fentonově reakci (viz kapitola 3.2):

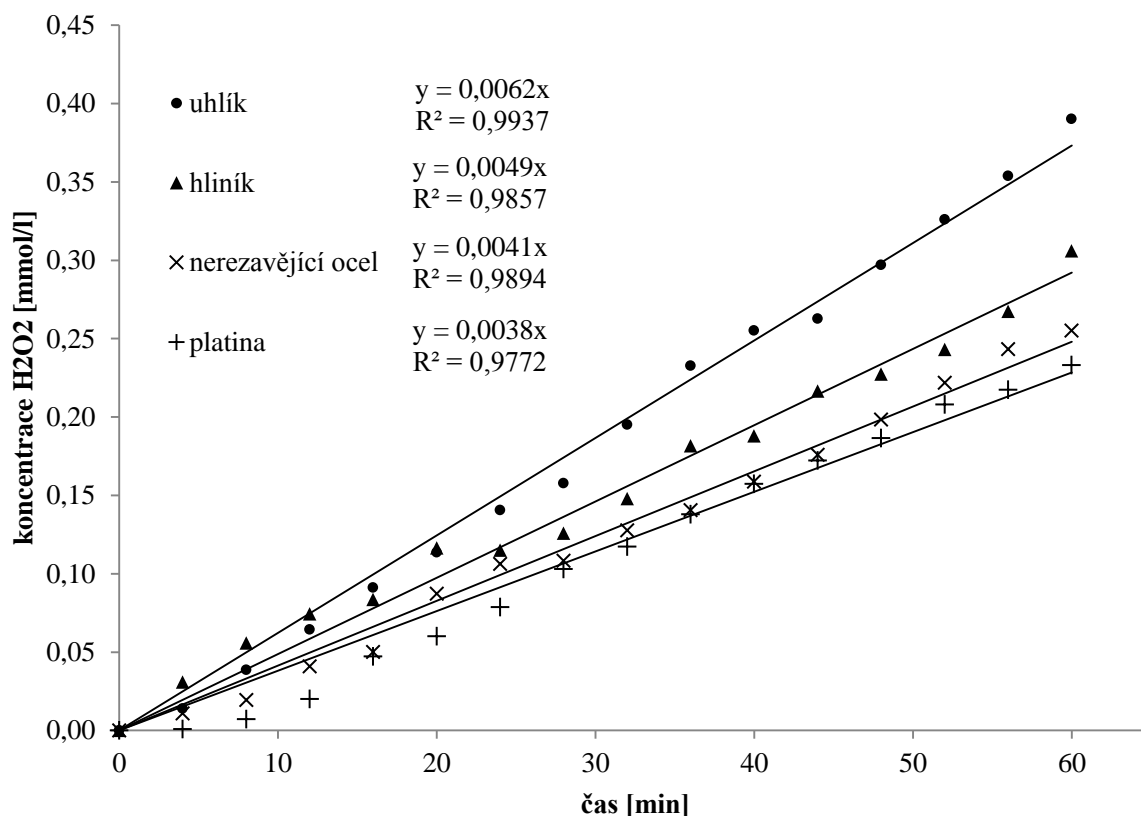


Tato reakce je nazývána Haber-Weissova. Bylo zjištěno, že měďnaté ionty generují  $\cdot\text{OH}$  radikály z peroxidu vodíku rychleji než ionty železnaté [52].

Konkrétní reakční schéma s měďnatými kationty lze pak zapsat:



Ovšem z Obr. 36 a 37 vyplývá, že obsah mědi uvolněné z elektrod byl výrazně vyšší v anodovém prostoru. Přesto v tomto prostoru docházelo ke generaci  $\text{H}_2\text{O}_2$  přibližně srovnatelně, jako u ostatních elektrodových materiálů, naopak v prostoru katody nebyl detekován žádný peroxid vodíku. Vzhledem k tomu, že na katodě by se měla měď vyredukovat, je možné, že se ionty zúčastnily reakce rozkladu peroxidu vodíku a následně byly zachyceny na elektrodě.



**Obr. 29** Srovnání – koncentrace peroxidu vodíku v katodovém prostoru pro elektrody z uhlíku, hliníku, nerezavějící oceli a platiny se zobrazenou regresní závislostí strmosti.

**Tab. 10** Srovnání rychlosti produkce  $H_2O_2$  v katodové části reaktoru pro použité elektrodové materiály.

materiál	rychlost produkce $H_2O_2$ [mol/W·min]
uhlík	$1,43 \cdot 10^{-7}$
hliník	$1,12 \cdot 10^{-7}$
nerezavějící ocel	$9,35 \cdot 10^{-8}$
platina	$8,54 \cdot 10^{-8}$
měď	0

Z naměřených dat je patrné, že jako nejvhodnější materiál pro výboj s cílem co nejvyšší produkce peroxidu vodíku se jeví uhlík.

Hliník podléhá výrazně viditelné korozi, ale při testované době experimentu je při jeho použití dosaženo druhé nejvyšší koncentrace a potažmo rychlosti produkce peroxidu vodíku.

Nerezavějící ocel jako slitina uvolňuje do roztoku mnoho různých částic. Ačkoli by v přítomnosti železnatých iontů měla být iniciována Fentonova reakce a mělo by docházet k rozkladu peroxidu vodíku, dosahuje rychlost jeho produkce o něco vyšších hodnot než při použití platinových elektrod. Z elektrod, při jejichž použití dochází k efektivní generaci  $H_2O_2$  se nejméně vhodnou se jeví právě platina – v tomto případě dosahuje koncentrace peroxidu vodíku pouze 60 % koncentrace za stejnou dobu experimentu při stejných podmínkách dosažené při použití elektrod z uhlíku. K nižšímu obsahu peroxidu vodíku může přispívat posun rovnováhy mezi výbojem produkovaným vodíkem, kyslíkem a právě peroxidem vodíku. Studie naznačují, že k změně rovnováhy může docházet uplatněním následujících reakcí [53]:



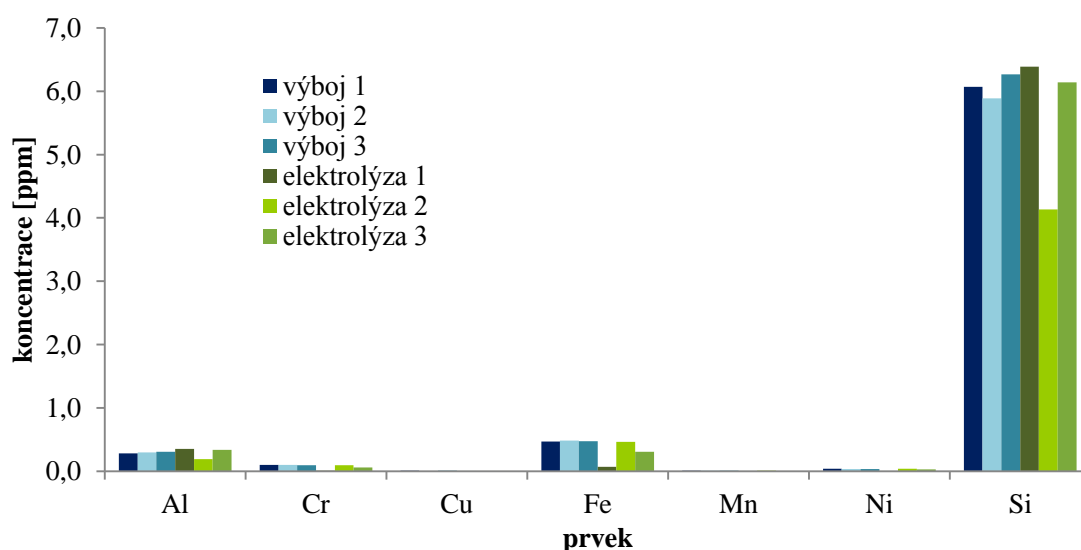
Platina tedy funguje jako sorpční prostředí, které umožňuje další reakce.

### 4.2.3 Výsledky analýzy ICP-OES

Vzorky získané po 1 hodině výboje a po 1 hodině elektrolýzy byly analyzovány pomocí optické emisní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu. Oba typy experimentu byly opakovány třikrát za stejných podmínek. Analýza byla provedena na vzorcích s respektem elektrodového prostoru.

Na následujících grafech je zobrazen obsah analyzovaných prvků, jimiž byly Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Si a V. Uvedeny jsou pouze prvky přítomné ve významném množství. Relativní chyba měřených hodnot byla maximálně v řádu jednotek procent, vzhledem k hodnotám byla tato chyba zanedbána.

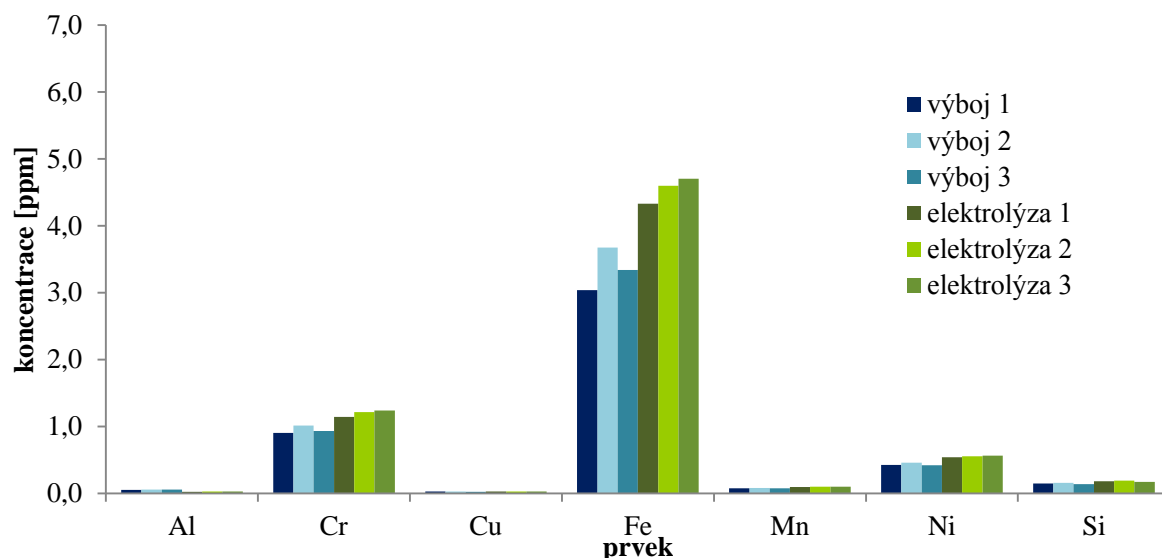
V případě platinových elektrod nebyl v roztoku detekován zvýšený obsah žádného kovu na dostatečně významné hladině, proto tento materiál není podrobněji rozebírán.



**Obr. 30** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití elektrod z nerezavějící oceli pro katodovou oblast.

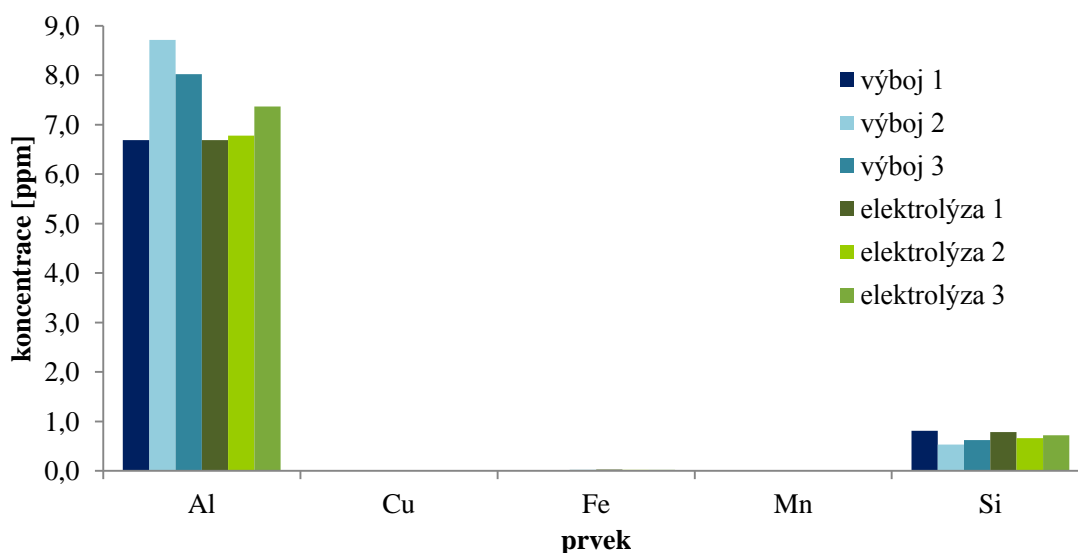
Vzhledem ke složení elektrodového materiálu jsou zastoupeny v malém množství hliník, chrom i nikl, v mírně vyšším pak železo (Obr. 30). Křemík, jehož obsah je nejvýraznější, může pocházet přímo z elektrod a jeho obsah může být výsledkem korozních procesů, část však pravděpodobně pochází i ze silikonu, jímž jsou spojeny jednotlivé části reaktoru, ale také lepena diafragma k hlavní přepážce reaktoru. Do roztoku se může uvolňovat díky působení plazmatem generovaných částic.

V případě prvního elektrolytického experimentu byl zaznamenán nižší obsah uvolněných látek, v druhém případě pak nižší obsah křemíku. Uvolnění křemíku do roztoku při elektrolýze nemá zcela jasné vysvětlení. Je možné, že se uvolňuje z těsnícího silikonu.



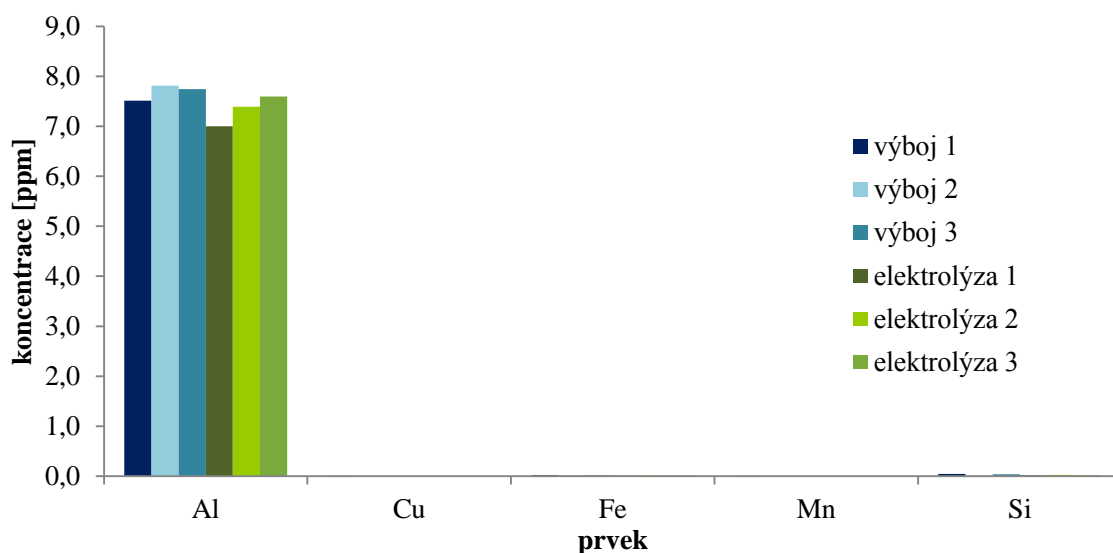
**Obr. 31** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití elektrod z nerezavějící oceli pro anodovou oblast.

V anodové oblasti byly detekovány především chrom a železo (Obr. 31). V obou případech byl jejich obsah vyšší při experimentech zahrnujících elektrolýzu oproti experimentům s výbojem. Výraznější v anodové oblasti je také obsah niklu, opět s mírným nárůstem při elektrolýze. Z rozboru je patrné i malé množství uvolněné mědi. Dá se předpokládat, že v anodové oblasti se bude více projevovat Fentonova chemie železa.



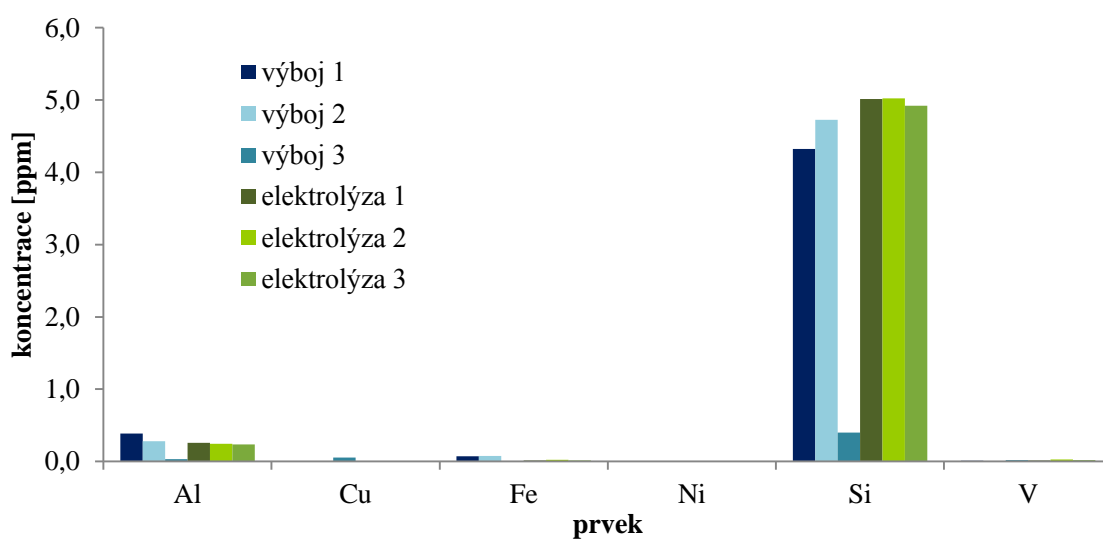
**Obr. 32** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití elektrod z hliníku pro katodovou oblast.

Pro hliníkové elektrody (Obr. 32) je průměrný obsah uvolněného hliníku mírně vyšší při působení výboje. Křemík byl v případě hliníkových elektrod detekován ve srovnatelném množství jako pro výboj, tak pro elektrolýzu.



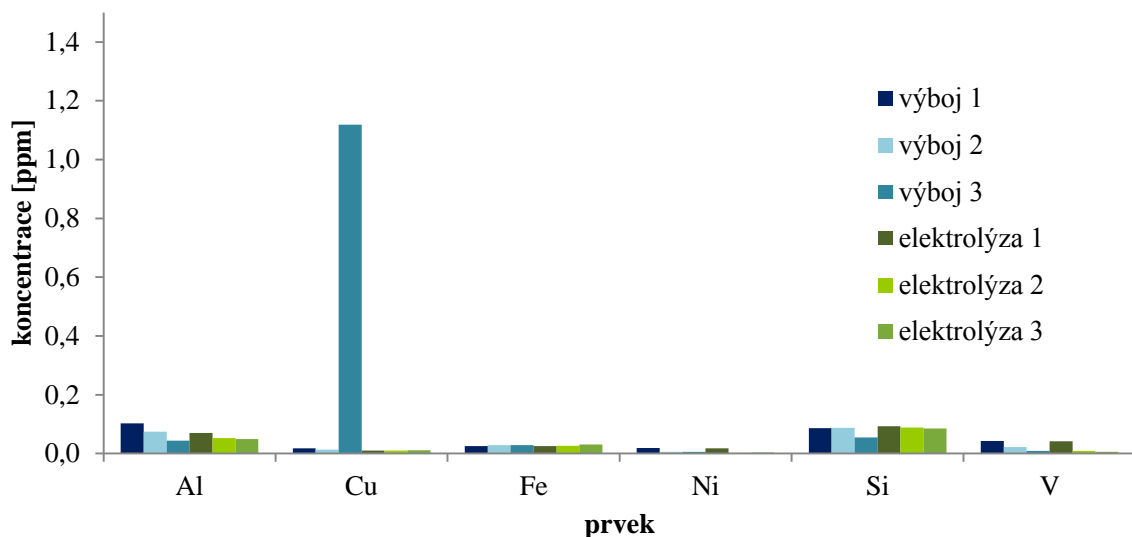
**Obr. 33** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití elektrod z hliníku pro anodovou oblast.

V anodovém prostoru (Obr. 33) byl metodou zachycen ve významnějším množství pouze hliník v množství srovnatelném s obsahem v katodovém prostoru (Obr. 32). Ostatní zachycené prvky byly obsaženy v minimálním množství.



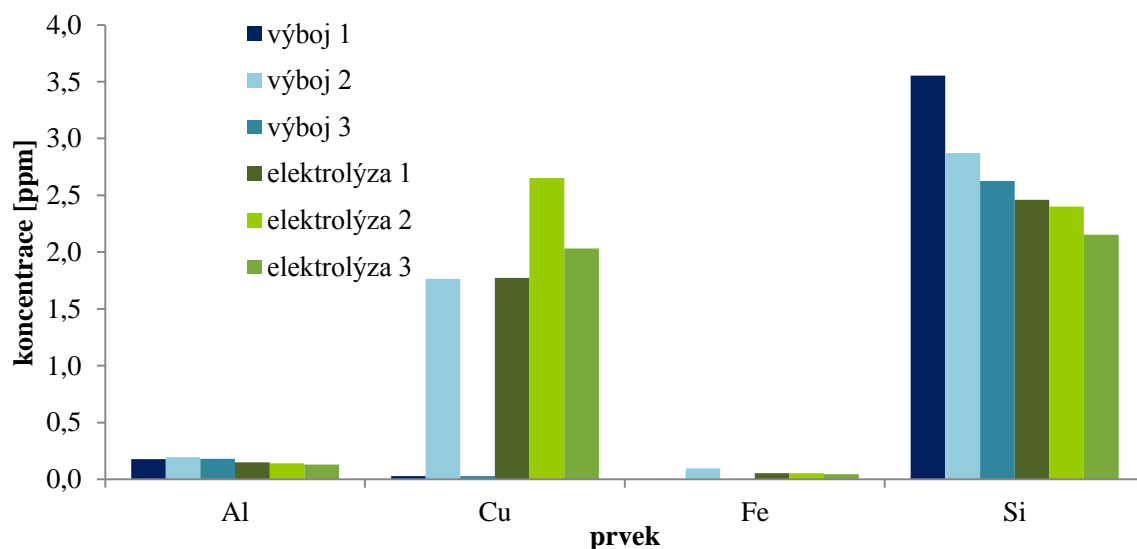
**Obr. 34** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití uhlíkových elektrod pro katodovou oblast

Při použití uhlíkových elektrod byl detekován ve významnější míře pouze křemík (Obr. 34). V případě třetího experimentu vystavení výboji bylo jeho množství výrazně nižší.



**Obr. 35** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití uhlíkových elektrod pro anodovou oblast

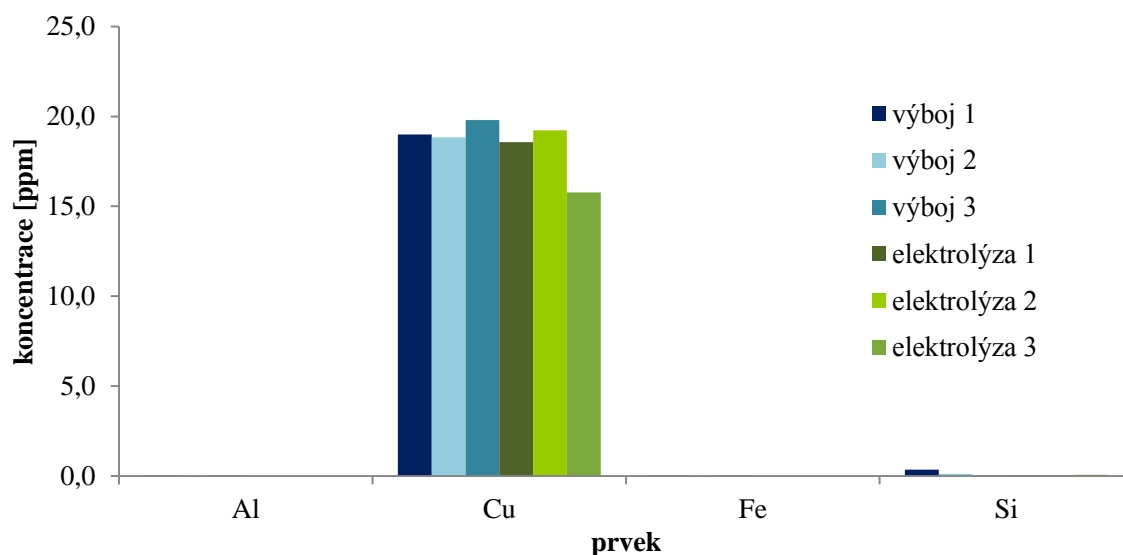
V anodové oblasti reaktoru bylo množství uvolněných látek velmi nízké (Obr. 35, pozn. – osa y má menší rozsah ve srovnání s předchozími grafy). V případě třetího měření při výboji byl zachycen výraznější obsah mědi. V tomto případě také nedocházelo v reaktoru ke generování peroxidu vodíku, viz komentář k Obr. 27. Je tedy možné, že právě tento obsah mědi má vliv na produkci  $H_2O_2$ .



**Obr. 36** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití měděných elektrod pro katodovou oblast

Při použití měděných elektrod (Obr. 36) byl větší obsah mědi zachycen v případě elektrolytického zatížení systému bez výboje. Výjimkou je druhý experiment – výboj 2. Vzhledem k tomu, že byly použity stejné elektrody, ovšem vložené do reaktoru opačnou

stranou směrem k výboji, než v prvním experimentu, je možné, že byl materiál určitým způsobem poškozen již během prvního experimentu a tedy citlivější na poškození během experimentu druhého. Třetí experiment s výbojem probíhal opět s novými elektrodami.



**Obr. 37** Obsah ověřovaných prvků v roztoku vystaveném výboji a elektrolýze při použití měděných elektrod pro anodovou oblast

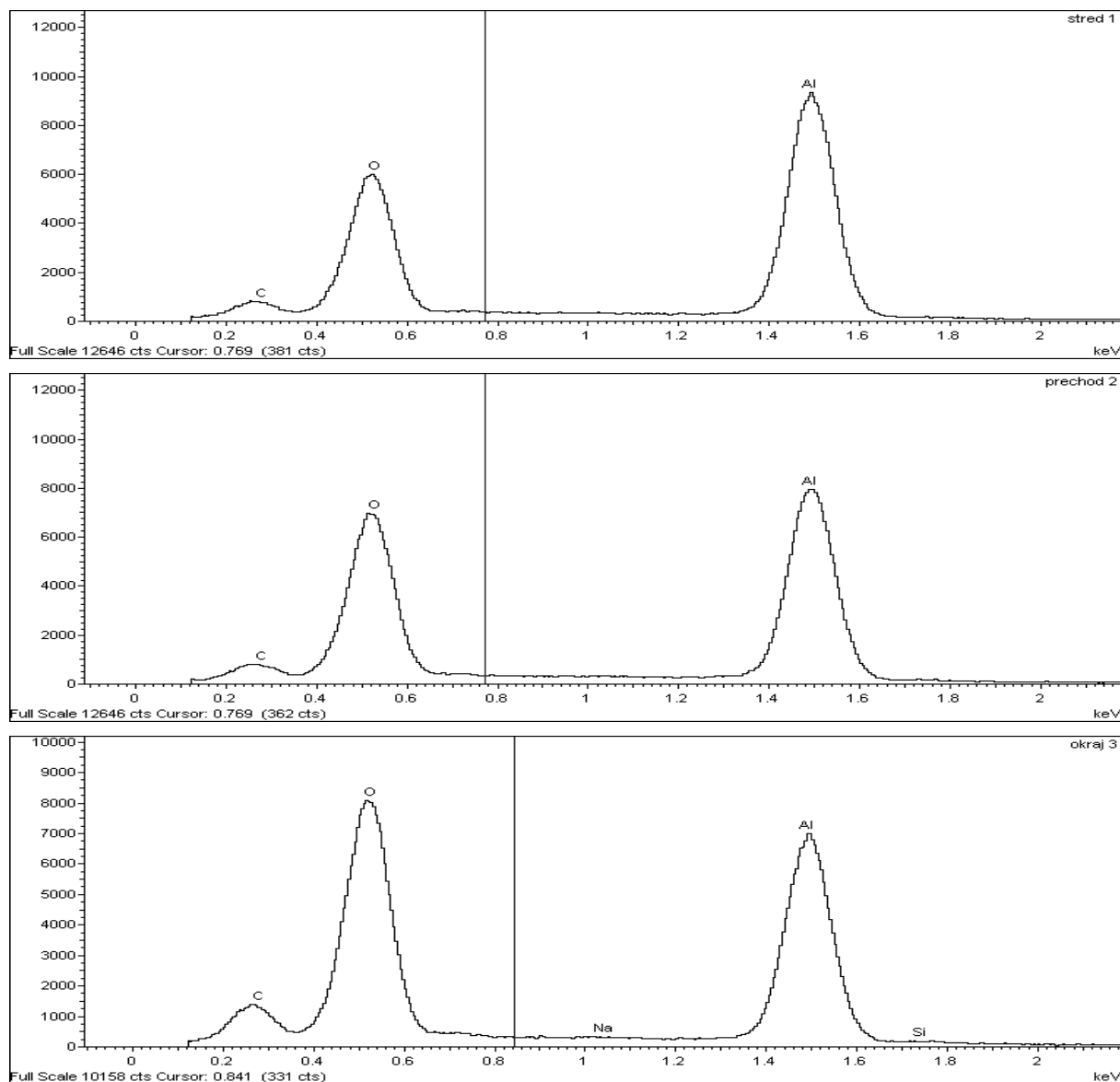
V anodové oblasti (Obr. 37) docházelo k nejvýraznějšímu uvolňování materiálu elektrod. Mírně vyšší obsah uvolněné mědi byl pak v případě působení výboje. Žádný jiný prvek nebyl v tomto elektrodovém prostoru zachycen ve významnějším množství. Ač by měly ionty mědi přecházet ke katodě, je možné, že uspořádání reaktoru a relativně malý průměr otvoru spojujícího obě elektrodové části neumožňují efektivní přechod iontů.



#### 4.2.4 Výsledky SEM-EDS

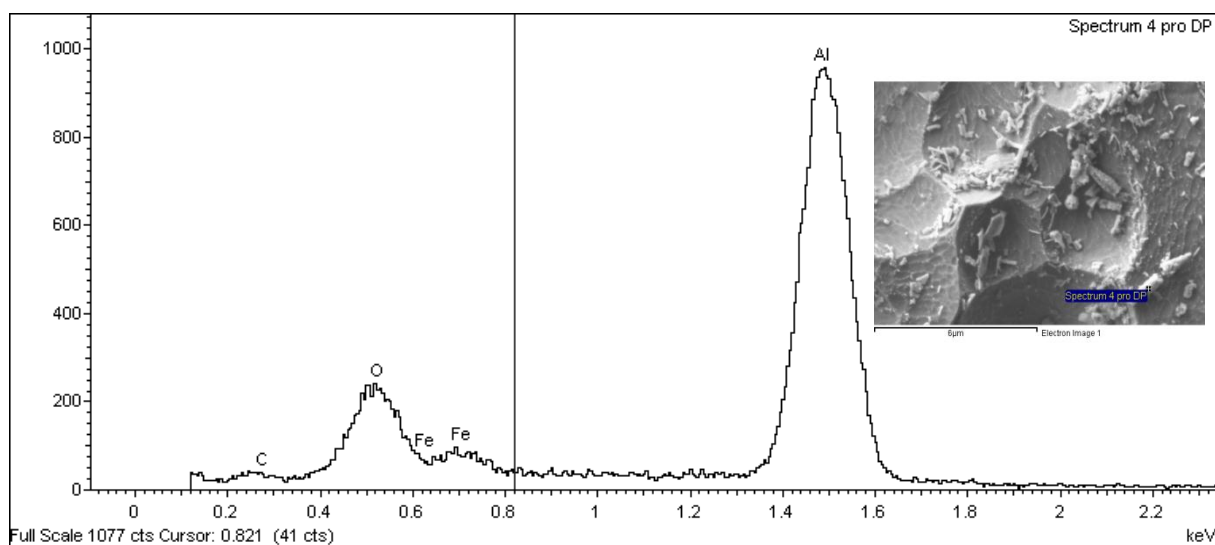
Elektrody z mědi a hliníku byly kvůli značně patrné a nerovnoměrné změně povrchu následkem experimentu podrobněji studovány pomocí elektronové mikroskopie. Následující spektra a fotografie zachycují poškození elektrod obou polarit po elektrolýze a výboji.

##### 4.2.4.1 Hliník

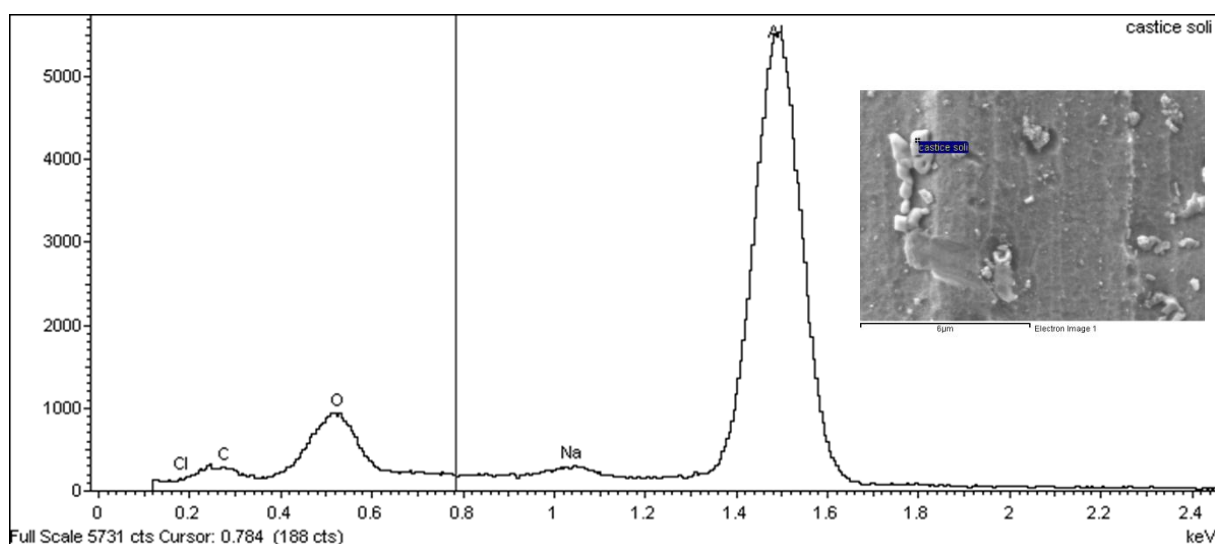


**Obr. 38** Spektrum katody po výboji – střed elektrody (nahore), přechodová oblast (uprostřed), okraj elektrody (dole).

Z Obr. 38 je patrné, že směrem ke kraji elektrody je oxidace materiálu výraznější. To je zachyceno změnou poměru velikosti píků hliníku a kyslíku. Obsah kyslíku byl pro měřená místa na elektrodě 30,5 %, 36,9 % a 43,6 %. Eroze elektrody u krajů byla dosti rovnoměrná, ale poměrně mírná. Ve středu elektrody naopak bylo poškození méně četné, ale výraznější, jak je vidět na Obr. 44 níže.

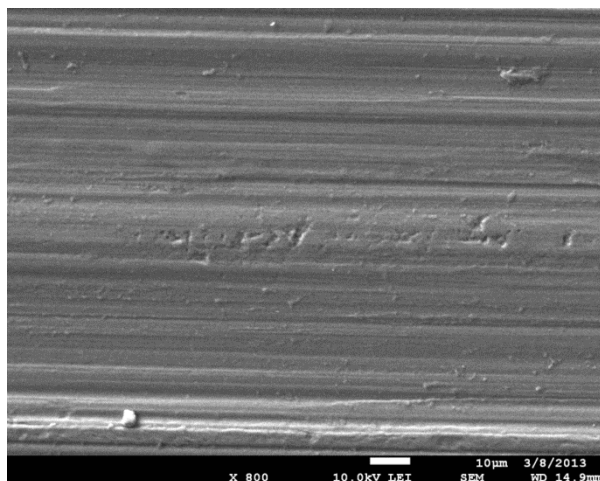


**Obr. 39** Spektrum anody po výboji – detail korozního produktu.



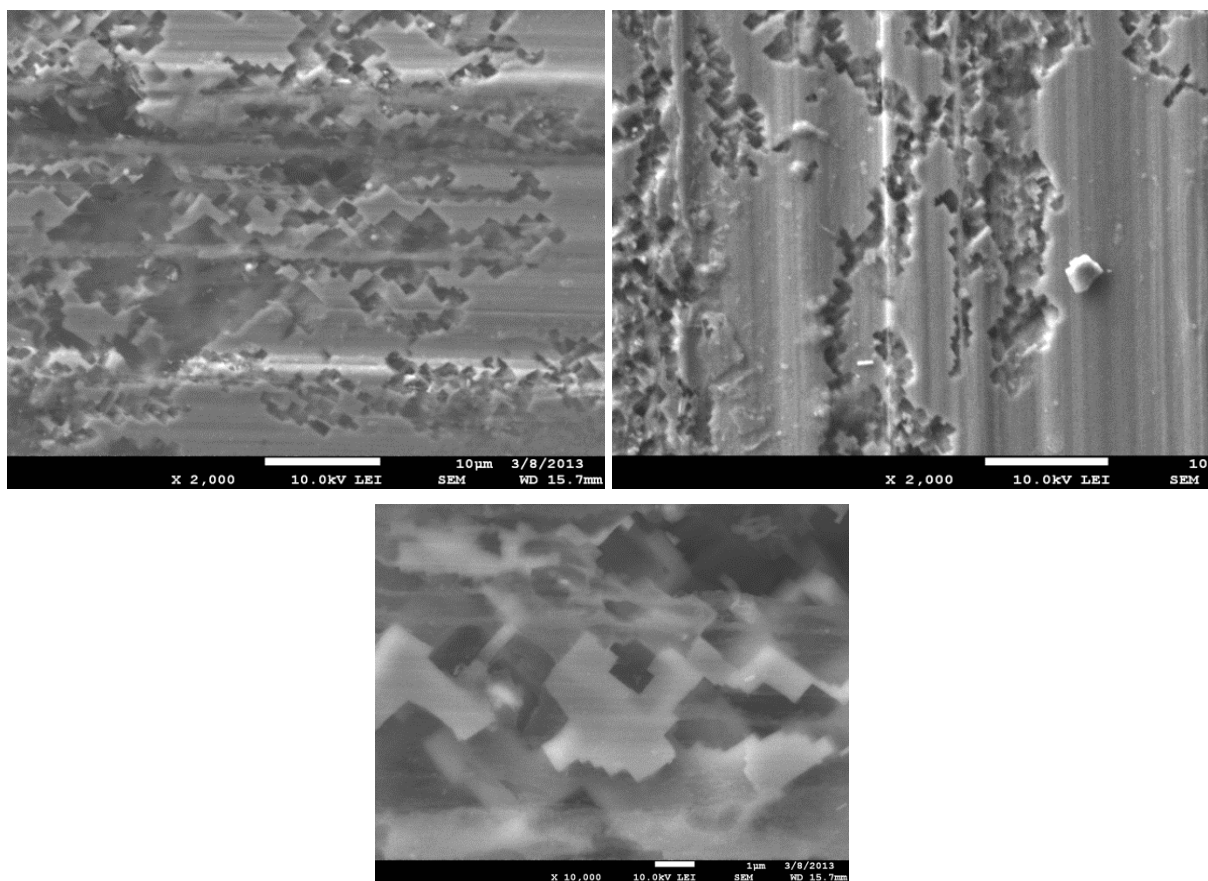
**Obr. 40** Spektrum anody po výboji – detail částice soli.

Na Obr. 39 je zachycen korozní produkt, jímž je pravděpodobně oxid železa. Železo se na povrch elektrody mohlo dostat buď přímo z materiálu elektrody, nebo z chladicích boxů. Částice zachycená na Obr. 40 je pravděpodobně chlorid sodný vyloučený z roztoku, v němž složí jako elektrolyt pro zajištění vodivosti. Vzhledem k minimální ploše, kterou bylo možno vyhodnotit zvolenou metodou, není možné zobrazit spektrum pouze dané částice, vždy je zachycena část okolí. Částice chloridu sodného byla zřejmě vysrážena na povrchu elektrody po jejím vytažení z reaktoru a nikoli během experimentu.



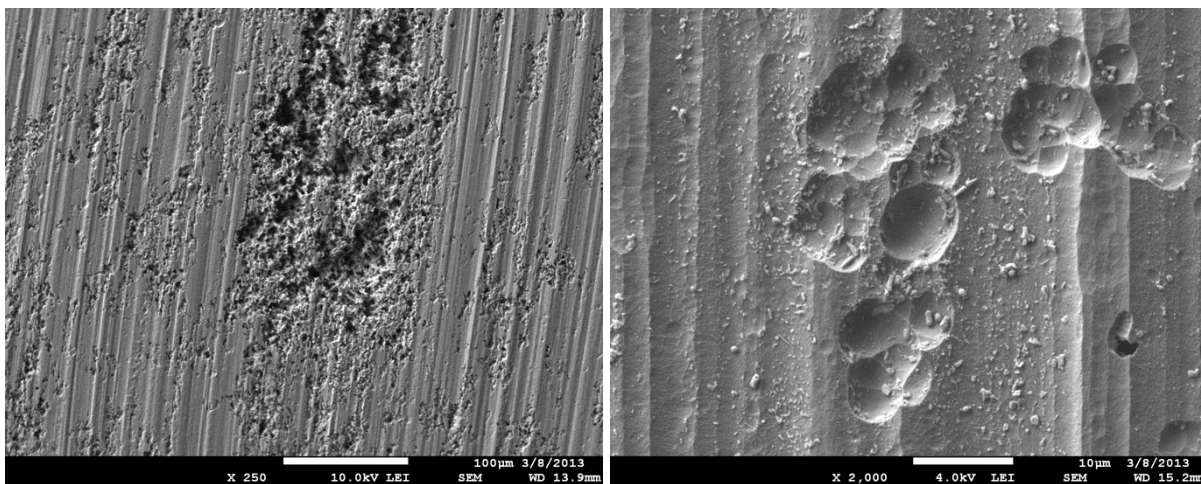
**Obr. 41** Výchozí stav hliníkové elektrody. Znázorněná bílá úsečka představuje délku 10  $\mu\text{m}$ .

Vzhledem k povaze materiálu a jeho zpracování není povrch dokonale hladký a prostý jakýchkoli poškození ani před zahájením experimentu. Jsou patrné stopy po válcování, a mírná eroze materiálu působením okolního prostředí.



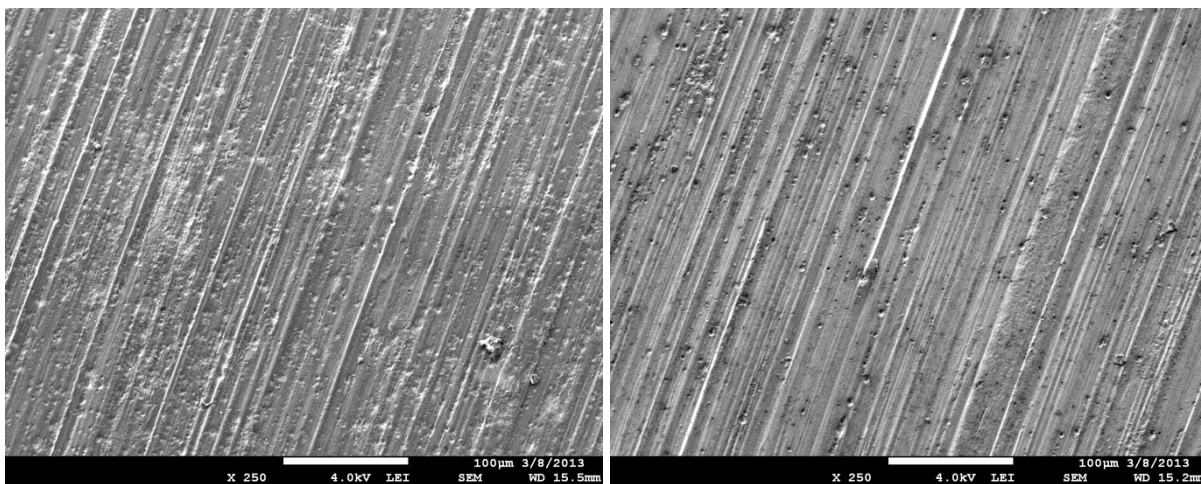
**Obr. 42** Koroze hliníkové anody (vlevo nahoře) a katody (vpravo nahoře) vystavených elektrolýze. Znázorněná bílá úsečka představuje délku 10  $\mu\text{m}$  (nahore). Dole – detail anody, bílá úsečka představuje délku 1  $\mu\text{m}$ .

Během elektrolýzy došlo k poměrně srovnatelnému poškození obou elektrod. Charakteristické jsou ostré hrany materiálu, zachycené v detailu na Obr. 42 dole.



**Obr. 43** Koroze hliníkové anody vystavené výboji. Vlevo – střed elektrody, vpravo – detail důlkové koroze. Znázorněná bílá úsečka představuje délku 100 µm (vlevo) a 10 µm (vpravo).

Při vystavení výboji došlo k výraznějšímu poškození hliníkové anody na menších plochách. Zachycena byla jiná morfologie eroze materiálu – docházelo k tvorbě „důlků“. V nich byla v některých případech zachycena částice soli. Tento úkaz je možno vysvětlit bombardováním elektrody chloridovými anionty. Vzhledem k dobré rozpustnosti chloridu hlinitého ve vodě nedochází k udržení velkého množství soli na povrchu elektrody.

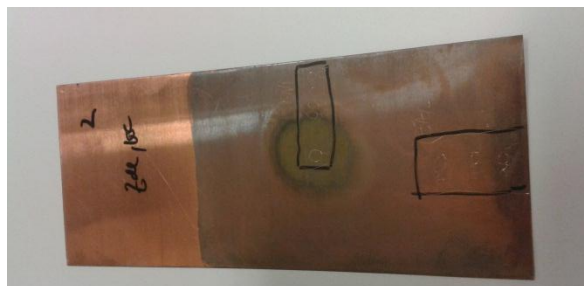


**Obr. 44** Koroze hliníkové katody vystavené výboji. Vlevo – okraj elektrody, vpravo – střed elektrody. Znázorněná bílá úsečka představuje délku 100 µm.

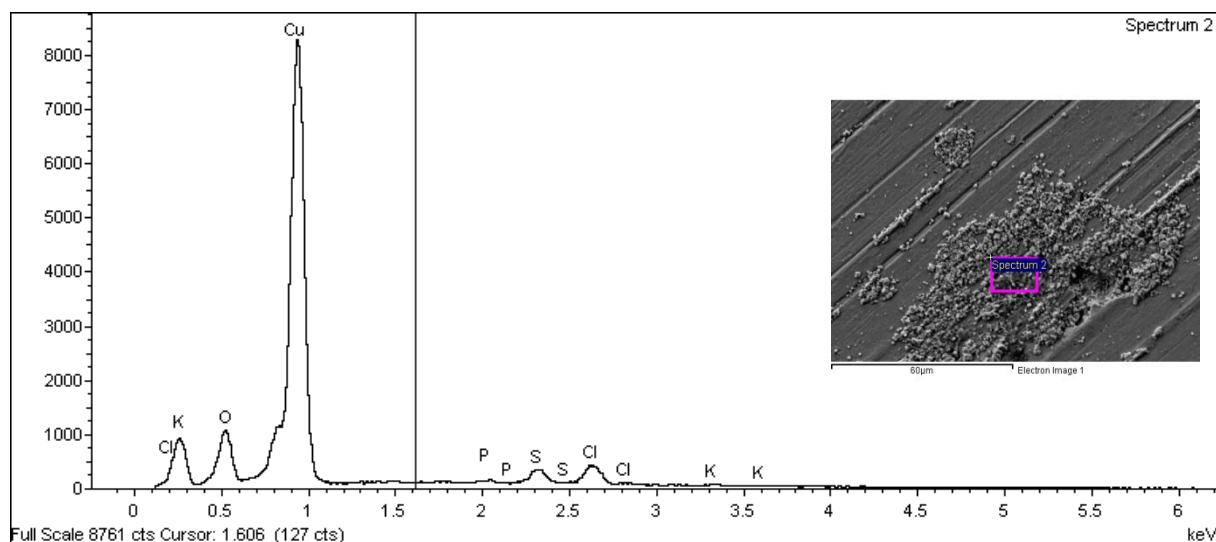
Katoda z hliníku vystavená výboji také vykazovala větší poškození u krajů než přímo v ose otvoru diafragmy, jímž byly oba elektrodové prostory reaktoru propojeny. Na druhou stranu, zásahy do materiálu ve středu elektrody jsou hlubší.

#### 4.2.4.2 Měď

V okolí osy otvoru v přepážce po procesu elektrolýzy se na anodě utvořil kruh s gradientem barev, viz fotografie níže. Přejít mezi lesklou světlejší a matnou tmavší částí jasně ukazuje, kam dosahovala hladina roztoku při ponoření elektrody. Ve zvýrazněné oblasti uprostřed elektrody byla patrná změna poměru kyslíku a chloru. Ve středu byl obsah kyslíku nejvyšší (16,5 %), následně u kraje tmavého kruhu klesl až k 3,9 % a na okraji elektrody dosahoval 8,7 %. Obsah chloru byl nejvyšší (20,7 %) právě v oblasti tmavého kruhu, ale směrem k okraji elektrody také klesal (až k 4,0 %) a rostl podíl mědi ve spektru.



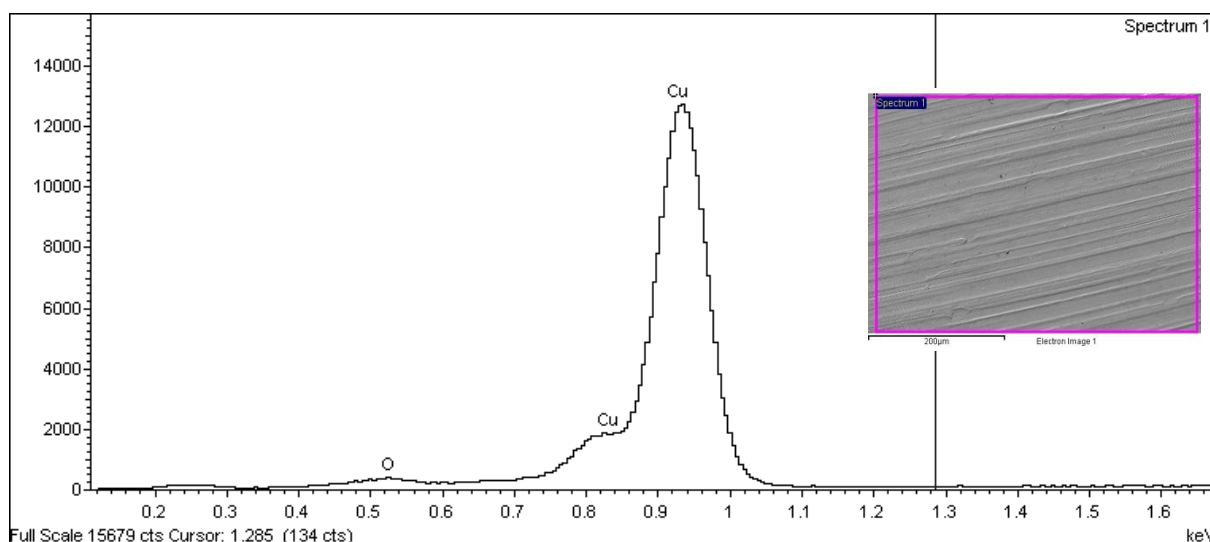
**Obr. 45** Fotografie anody po elektrolýze.



**Obr. 46** Spektrum anody po výboji – zrna.

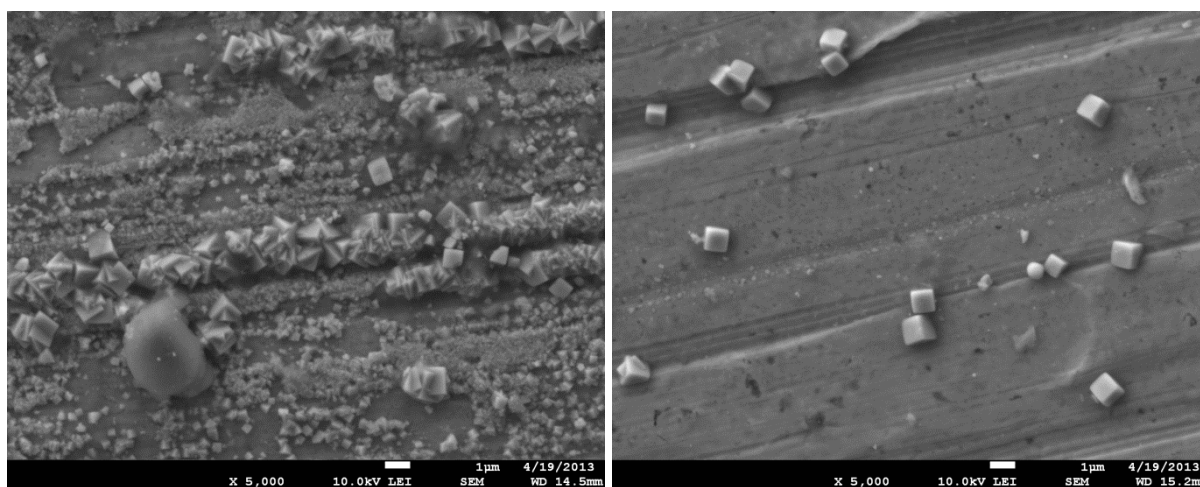
Hladká plocha elektrody po výboji je tvořena především mědí, chlorem a kyslíkem, je tedy možné, že se jedná o oxychlorid měďnatý.

V zrnech byla zachycena přítomnost cizích prvků v malých množstvích (fosfor, draslík, síra, titan). Přítomnost těchto prvků může mít původ buď v silikonové utěsnění reaktoru, nebo pravděpodobněji v zachycených zbytcích smirkového papíru, jímž byly elektrody před použitím očištěny leštěním pod proudem vody.



**Obr. 47** Spektrum katody po výboji – hladká plocha.

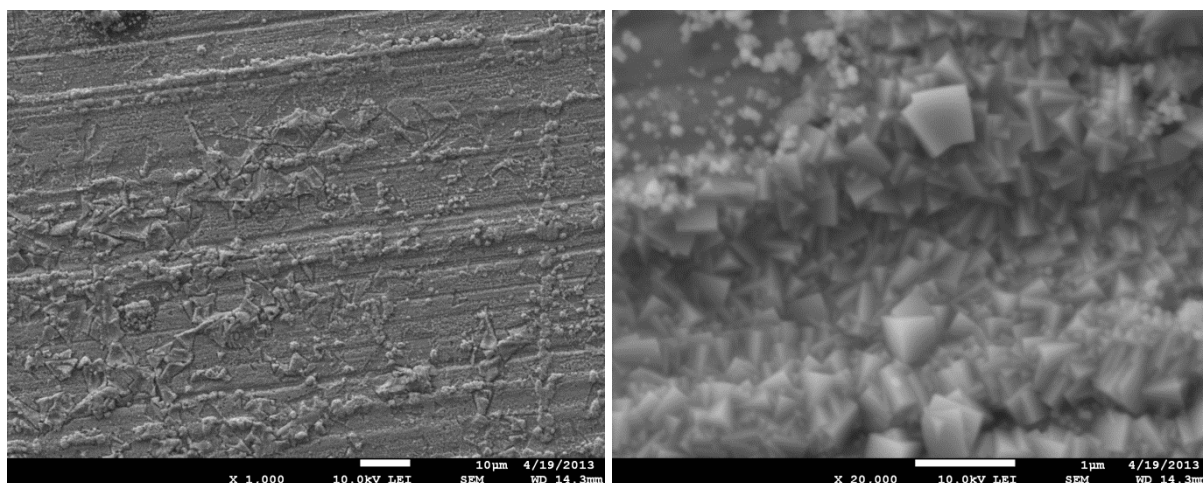
Měděná katoda po výboji vykazovala jen minimální erozi povrchu. Na některých snímcích z obou elektrod byly jasně patrné čáry draslíku. Dle konzultací se nejedná o dodatečné nanesení při manipulaci s elektrodami po experimentu.



**Obr. 48** Koroze měděné anody (vlevo) a katody (vpravo) vystavených elektrolýze. Bílá úsečka ve spodní části představuje délku 1  $\mu\text{m}$ .

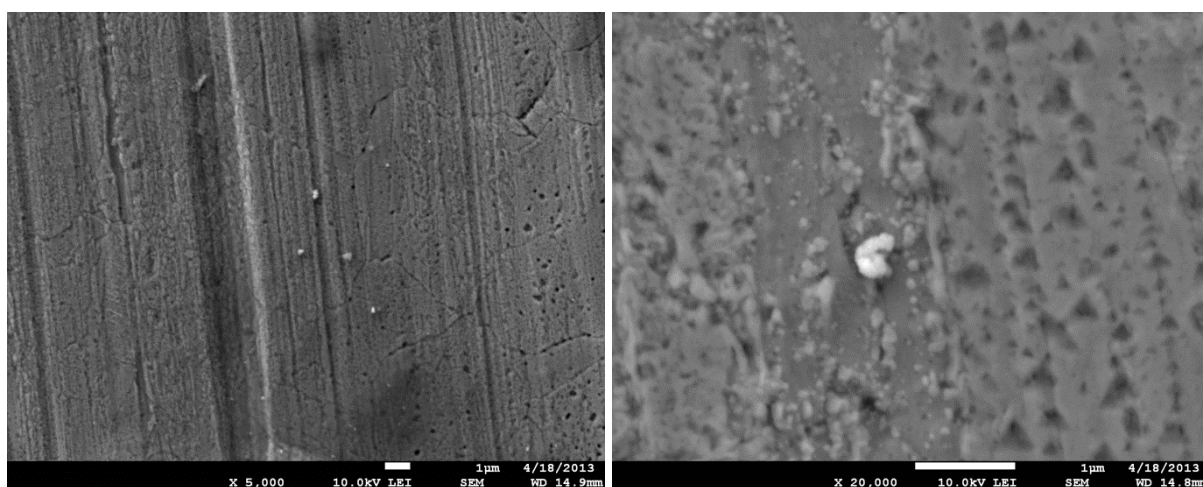
Z Obr. 48 je patrné, že výrazně více podléhá korozi anoda, na níž dochází k oxidační tvorbě korozních produktů. Zachycené kubické či kvádrovité útvary dokládají přítomnost oxidu měďnatého. Větší částice kulovitěho tvaru bez přesně definovaných rovin je pravděpodobně chlorid sodný. Na katodě došlo k zachycení pouze velmi malého množství oxidu mědi. To je logické, neboť elektrolýzy se využívá k tvorbě měděných ochranných povlaků.





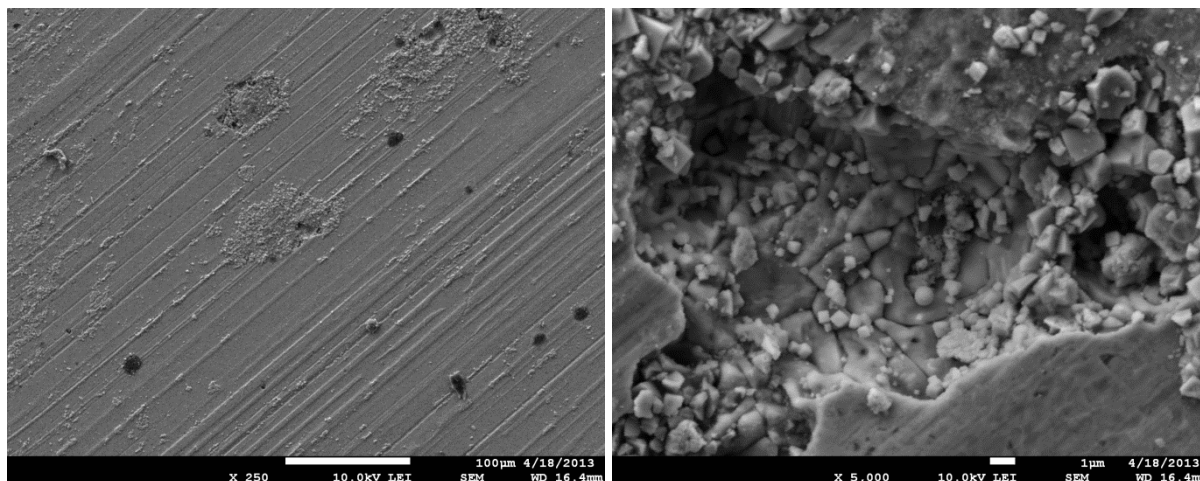
**Obr. 49** Koroze měděné anody vystavené elektrolýze. Vlevo – přehled, vpravo – detail. Bílá úsečka ve spodní části představuje délku 10  $\mu\text{m}$ , resp. 1  $\mu\text{m}$ .

Korozní produkty vytvářejí na materiálu „mapy“, při větším zvětšení je pak vidět, že je materiál pokryt na velké části plochy různě velkými částicemi, které ovšem prakticky všechny vykazují stejný základní tvar.



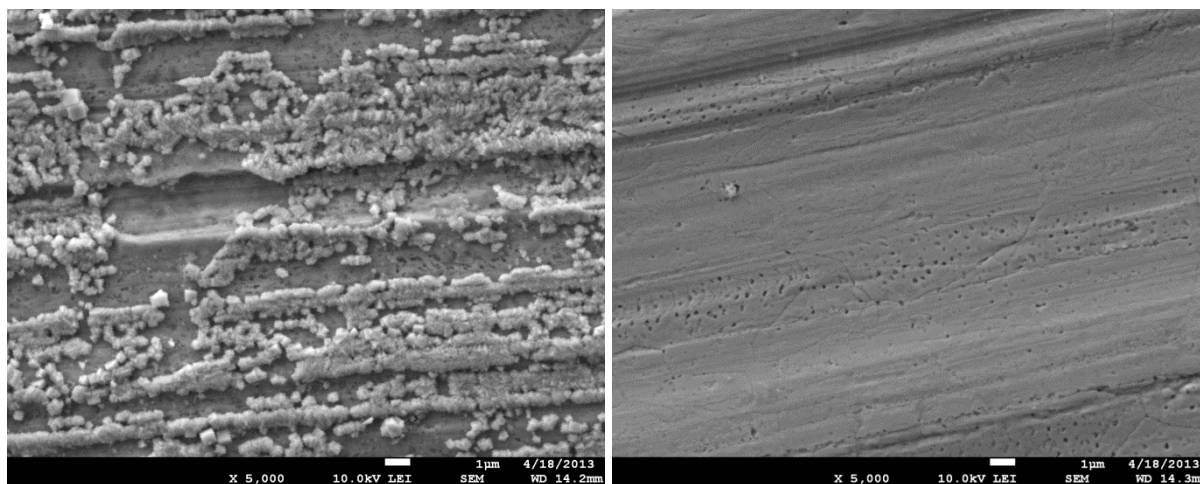
**Obr. 50** Koroze měděné katody vystavené elektrolýze. Vlevo – přehled, vpravo – detail. Bílá úsečka ve spodní části představuje délku 1  $\mu\text{m}$ .

V detailu měděné katody na Obr. 50 je vidět pravidelné trojúhelníkové poškození materiálu elektrody. Pro tento úkaz není jednoznačné vysvětlení. Pravděpodobně má původ v bombardování materiálu ionty.



**Obr. 51** Koroze měděné anody vystavené výboji. Vlevo – přehled, vpravo – detail. Bílá úsečka ve spodní části představuje délku 100  $\mu\text{m}$ , resp. 1  $\mu\text{m}$ .

Anoda z mědi vystavená působení výboje v ose otvoru diafragmy vykazuje poškození v lokalizovaných ploškách, přičemž je ale hloubka tohoto poškození výraznější, než poškození při krajích elektrody. Na detailu (Obr. 51 vpravo) jsou rozlišitelné částice oxidu mědi (kubické útvary) a chloridu sodného (hladká větší, mírně tmavší zrna).



**Obr. 52** Koroze měděné anody (vlevo) a katody (vpravo) vystavených výboji, Bílá úsečka ve spodní části představuje délku 1  $\mu\text{m}$ .

Na Obr. 52 je uvedeno srovnání koroze anody a katody po působení výboje při stejném zvětšení. Oxidace anody se odehrává výrazně podél rýh způsobených mechanickým zpracováním materiálu, zatímco katoda je téměř bez poškození. To odpovídá i údajům zjištěným metodou ICP-OES, kdy v anodovém prostoru byl obsah mědi vyšší (viz Obr. 37). Vyšší množství mědi je vysvětlováno znesnadněním průchodu iontů skrz malý otvor spojující reaktorové části.



## 5 ZÁVĚR

Práce se zabývala stejnosměrnými elektrickými výboji generovanými ve vodivých vodných roztocích. V první části byl zkoumán vliv přídavku alkoholu (ethanolu, isopropylalkoholu, resp. glycerolu) k roztoku NaCl, jenž byl použit jako elektrolyt pro nastavení výchozí hodnoty vodivosti roztoku. Jako parametr efektivity výboje bylo bráno množství generovaného peroxidu vodíku.

Bylo zjištěno, že pro daný reakční systém v koncentračním rozsahu 0,01–0,05 mol/l alkoholu ethanol nemá výrazný vliv na množství vznikajícího peroxidu vodíku, zbývající dva alkoholy pak měly negativní vliv a došlo k významnému poklesu obsahu  $\text{H}_2\text{O}_2$  v upravovaném roztoku v obou elektrodových prostorech oproti hodnotám měřeným pro vodný roztok NaCl bez přidání alkoholu.

Výsledky těchto experimentů byly publikovány jako příspěvek na konferenci 19<sup>th</sup> Symposium on Applications of Plasma Processes (SAPP XIX), viz Příloha 1 této práce.

Pokračování výzkumu vlivu organických kapalin na tvorbu a efektivitu výboje bude rozšířeno o organické kyseliny a implementaci jejich funkčních skupin (OH či jiných) v povrchových úpravách materiálů či opracování nanočástic.

V druhé části byla práce zaměřena na zkoumání vlivu materiálu elektrod jednak z pohledu jejich rozpouštění do roztoku, jednak jeho efekt na množství generovaného peroxidu vodíku.

Použité materiály lze podle vhodnosti dané zjištěnou efektivitou výboje seřadit sestupně v pořadí: uhlík, hliník, nerez, platina, měď. Uhlík jako nekovový materiál nepodporuje rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$  a jeho výsledná produkce dosahuje nejvyšších hodnot. Platina, ač nejušlechtlejší z použitých kovů, nedosahuje hodnot pro hliník a nerezavějící ocel a vykazuje 40% pokles proti rychlosti produkce peroxidu vodíku při použití uhlíkových elektrod. Tento rozdíl je vysvětlen na základě údajů z literatury změnou rovnováh generovaných částic a povrchovými reakcemi na elektrodách. V případě použití mědi docházelo ke generaci peroxidu vodíku pouze na straně anody. V prostoru katody nebyla jeho přítomnost použitou metodou prokázána. Je možné, že na tento jev měla vliv rychlost procesů Fentonovy chemie zahrnujících ionty mědi.

Analýza pomocí metody ICP-OES ukázala množství uvolněného materiálu elektrod do roztoku. Nejintenzivněji se rozpouštěla měď v anodovém prostoru. Zachyceny byly i píky křemíku, jehož původ je odhadován na silikonové těsnění reaktoru. Nebyly zachyceny příliš velké rozdíly v rozpouštění elektrod při elektrolýze a výboji, v případě železa z anody z nerezavějící oceli a mědi v katodovém prostoru došlo k výraznějšímu uvolnění během elektrolýzy.

Mikroskopická studie hliníkových a měděných elektrod ukázala rozdílnou míru poškození v ploše elektrody. Při krajích elektrod docházelo k rovnoměrné a mírnější erozi materiálu, blíže ose otvoru spojujícího oba elektrodové prostory bylo poškození patrné na menších plochách, ale výrazně hlubšího charakteru.

Tento experiment bude výhledově rozšířen o další materiály (titanzinek – „bezúdržbový plech“ a mosaz).

## 6 SEZNAM ZDROJŮ

- [1] Manojlovic, D., Ostojic, D. R., Obradovic, B. M., Kuraica, M. M., Krsmanovic, V. D., Puric, J. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. *Desalination*. 2007, roč. 213, 1-3. DOI: 10.1016/j.desal.2006.05.059. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916407003104>
- [2] Xu, Z. Clinical application of plasma shock wave lithotripsy in treating impacted stones in the bile duct system. *World journal of gastroenterology: WJG*. 2006, roč. 12, č. 1, s. 130-133. ISSN 1007-9327. Dostupné z: <http://www.wjgnet.com/1007-9327/12/130.asp>
- [3] Stadler, K. R., McMillen D. F., Woloszko J. Electrosurgical plasmas. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005, č. 38. DOI: 10.1088/0022-3727/38/11/014. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/38/i=11/a=014?key=crossref.d6dbc9936582f9610ec5b9fb6a333c39>
- [4] Klíma, M., Slavíček, P., Šíra, M., Čížmář, T., Vaněk, P. HF plasma pencil and DC diaphragm discharge in liquids: □□ diagnostics and applications. *Czechoslovak Journal of Physics*. roč. 56, S2, B1051-B1056. ISSN 0011-4626. DOI: 10.1007/s10582-006-0325-x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10582-006-0325-x>
- [5] Malik, M. A., Ahmed, M., Naheed, R., Ghaffar, A. Synthesis of Superabsorbent Copolymers by Pulsed Corona Discharges in Water. *Plasma and Polymers*. 2003, roč. 8, č. 4, pp. 271-279.
- [6] Fisher, K. B., Thagard, S. M. Transformation of Organic Solvents into Carbon-Based Materials by Liquid-Phase Plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2012, roč. 32, č. 5.
- [7] Kim, S., Sergiienko, R., Shibata, E., Hayasaka, Y., Nakamura, T. Production of Graphite Nanosheets by Low-Current Plasma Discharge in Liquid Ethanol. *Materials Transactions*. 2010, roč. 51, č. 8, pp.1455-1459.
- [8] Bruggeman, P., Leys Ch. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009-03-07, roč. 42, č. 5. ISSN 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=5/a=053001?key=crossref.8falb687ac83d548a8f846742c94f2e7>
- [9] Joshi, R. P., Qian J., Schoenbach, K. H. Electrical network-based time-dependent model of electrical breakdown in water. *Journal of Applied Physics*. 2002, roč. 92, č. 10. DOI: 10.1063/1.1515105. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v92/i10/p6245/s1>
- [10] Schaper, L., Stalder, K. R., Graham, W. G. Plasma production in electrically conducting liquids. *Plasma Sources Science and Technology*. roč. 20, č. 3. ISSN 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/20/3/034004. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0963-0252/20/i=3/a=034004?key=crossref.f3778c7830e54a5c6feb0dcf313ce6eb>
- [11] Lukeš, P. *Water treatment by pulsed streamer corona discharge: Ph.D. thesis*. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR, 2001. 117 s. ISBN 80-902-7246-0.
- [12] Ceccato, P. *Filamentary plasma discharge inside water : initiation and propagation of a plasma in a dense medium*. Paříž, 2009. Disertační práce. Ecole Polytechnique

- Palaiseau. Vedoucí práce A. Rousseau. Dostupné z: [http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/13/60/PDF/totalV4.2\\_final.pdf](http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/13/60/PDF/totalV4.2_final.pdf).
- [13] Kozáková, Z.: *Plazmochemie I*, oficiální výukový materiál do předmětu Plazmochemie I, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT Brno, 2011.
  - [14] Masuda, S., Akutsu, K., Kuroda, M., Awatsu, Y., Shibuya, Y. A ceramic-based ozonizer using high-frequency discharge. *IEEE Transactions on Industry Applications*. roč. 24, č. 2, s. 223-231. ISSN 00939994. DOI: 10.1109/28.2860. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=2860>
  - [15] Tzeng, Ch-Ch., Kuo Y-Y., Huang T-Z., Lin, D-L., Yu, J-D. Treatment of radioactive wastes by plasma incineration and vitrification for final disposal. *IEEE Transactions on Industry Applications*. roč. 24, č. 2, s. 223-231. ISSN 00939994. DOI: 10.1016/S0304-3894(97)00132-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389497001325>
  - [16] Burlica, R., Kirkpatrick, M. J., Finney, W. C., Clark R. J., Locke, B. R. Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges. *Journal of Electrostatics*. 2004, roč. 62, č. 4, s. 309-321. ISSN 03043886. DOI: 10.1016/j.elstat.2004.05.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304388604001305>
  - [17] Malik, M. A., Ghaffar, A., Malik, S. A. Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technology*. 2001-02-01, roč. 10, č. 1, s. 82-91. ISSN 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/10/1/311. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0963-0252/10/i=1/a=311?key=crossref.c7c482e5bb00b582d51382d67603f310>
  - [18] Vlček, J. Západočeská univerzita. *Fyzika plazmatu*. 2004. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~crowley/fypl/FyzikaPlazmatu.pdf>
  - [19] Schmiedt, L.: *Fyzika plazmatu: Úvod*. [online]. [cit. 2012-11-10]. Dostupné z: <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0>
  - [20] Martišovits, V.: *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-x
  - [21] Cooray, V.: *The lightning flash*. London: Institution of Electrical Engineers, 2003, xix, 574 p. IEE power and energy series, 34. ISBN 08-529-6780-2.
  - [22] Chen, F. F.: *Úvod do fyziky plazmatu*. 1. vyd. Praha: ČSAV, 1984.
  - [23] Debyeova délka. Aldebaran group for astrophysics. *Aldebaran Glossary* [online]. [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: <http://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=80>
  - [24] Reichl, J., Všetická, M.: Nesamostatný a samostatný výboj v plynu. *Fyzika: MEF* [online]. 2006 – 2012 [cit. 2012-10-10]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/282-nesamostatny-a-samostatny-vyboj-v-plynu>.
  - [25] Dors, M., Metel, E., Mizeraczyk, J. (2007) Phenol degradation in water by pulsed streamer corona discharge and Fenton reaction. *Internationa Journal of Environmental Science and Technology*. 2007, roč. 1, č. 1. ISSN 1735-1472.
  - [26] Marques, J-L., Foster, G., Schein, J. Multi-Electrode Plasma Torches: Motivation for Development and Current State-of-the-Art. *The Open Plasma Physics Journal*. 2009,

- č. 2, 9 s. ISSN 1876-5343. Dostupné z: <http://www.benthamscience.com/open/toppj/articles/V002/SI0087TOPPJ/89TOPPJ.pdf>
- [27] Clements, J. S., Sato M. a Davis R. H. Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Transactions on Industry Applications*. 1987, IA-23, č. 2, s. 224-235. ISSN 0093-9994. DOI: 10.1109/TIA.1987.4504897. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4504897>
- [28] Kalašová, A., Toušková, A. *Chémia a fyzikálna chémia pre elektrotechnikov*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1988.
- [29] Žáček, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. 1. vyd. Brno: Noel 2000, 1999, 239 s. ISBN 80-86020-22-2.
- [30] Stará, Z. *Study of chemical processes in electrical discharges in liquids*. Brno, 2006. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/doktgrant/ruzne/2006-Stara.pdf>. Disertační práce. VUT v Brně. Vedoucí práce F. Krčma.
- [31] Yang, Y., Cho Y. L., Fridman, A. *Plasma discharge in liquid: water treatment and applications*. Boca Raton: Taylor, c2012, xii, 189 p. ISBN 978-1-4398-6623-8.
- [32] Šunka, P. *Impulsní elektrické výboje ve vodě a jejich využití v ekologii a medicíně*. Ústav fyziky plazmatu AV ČR [cit. 11.3.2013]. Dostupné z: [http://archiv.otevrenaveda.cz/\\_users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/108.pdf](http://archiv.otevrenaveda.cz/_users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/108.pdf).
- [33] Hlochová, L. *Diagnostika plazmatu výboje ve vodných roztocích a jeho aplikace*. Brno, 2011. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=37067](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=37067). Diplomová práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Z. Kozáková.
- [34] Joshi, A. A., Locke, B. R., Arce, P., Finney, W. C.. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 1995, roč. 41, č. 1, s. 3-30. ISSN 03043894. DOI: 10.1016/0304-3894(94)00099-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304389494000993>
- [35] Vodíková nukleární magnetická rezonance. *VŠCHT - Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze*[online]. [cit. 2012-11-21]. Dostupné z: [http://www.vschtcz/lam/new/VK0CH06\\_9.pdf](http://www.vschtcz/lam/new/VK0CH06_9.pdf)
- [36] Workman, J., Springsteen, A. W. *Applied Spectroscopy: a Compact Reference for Practitioners*. San Diego: Academic Press, 1998, 539 s. ISBN 0-12-764070-3
- [37] Bolton, J. R., Weil, J.A. *Electron paramagnetic resonance elementary theory and practical applications*. 2nd ed. New York u.a: Wiley, 2006. ISBN 978-047-0084-984.
- [38] Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX) Spectroscopy. The University of Western Ontario. *Surface Science Western* [online]. 2011 [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: <http://www.surfacesciencwestern.com/analytical-services/scanning-electron-microscopy-coupled-with-energy-dispersive-x-ray-semedx-spectroscopy/>

- [39] Vojtěch, D.: *Kovové materiály*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 185 s. ISBN 80-7080-600-1.
- [40] Kolb, J. F., Joshi, R. P., Xiao, S., Schoenbach, K. H. Streamers in water and other dielectric liquids. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/234007. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/41/i=23/a=234007?key=crossref.0d5d6f61fcb51f4b1f134d3e189a5190>
- [41] Macor: Machinable Glass Ceramics. In: *Corning: Specialty Materials* [online]. USA [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: <http://www.corning.com/WorkArea/showcontent.aspx?id=40321>
- [42] Shapal-M Soft Ceramic. In: *Goodfellow: Ceramics* [online]. UK [cit. 2013-04-16]. Dostupné z: <http://www.goodfellow.com/shapalm/uk/Shapal-M-Soft-Ceramic-GFUK-0511.pdf>
- [43] Davidová, J. *Diafragmový výboj v roztocích organických barviv z hlediska elektrolytického rozkladu*. Brno, 2010. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=25516](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=25516). Diplomová práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Z. Kozáková.
- [44] Sung, T-L., Teii, S., Liu, Ch-M., Hsiao, R-Ch., Chen, P-Ch., Wu, Y-H., Yang, Ch-K., Ono, S., Ebihara, K., Teii, K. Surface Catalytic Effect of Electrode Materials on Ozone Dissociation in a Cylindrical Dielectric Barrier Discharge Ozonizer. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2012, roč. 40, č. 10, s. 2751-2755. ISSN 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.2012.2210447. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6293908>
- [45] Bagotsky, V. *Fundamentals of electrochemistry*. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, c2006, xxviii, 722 s. ISBN 04-717-0058-4.
- [46] Buntat, Z., Smith, I. R., Razali N. A. M. Generation of a Homogeneous Glow Discharge: A Comparative Study between the Use of Fine Wire Mesh and Perforated Aluminium Electrodes. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 3, no. 1. DOI: 10.5539/apr.v3n1p15. Dostupné z: <http://www.ccsenet.org/journal/index.php/apr/article/view/10403>
- [47] Ziuzina, D., Patil, S., Cullen, P. J., Keener, K. M., Bourke, P. Atmospheric cold plasma inactivation of Escherichia coli in liquid media inside a sealed package. *Journal of Applied Microbiology*, 2013, vol. 114, no. 3, p. 778-787. DOI: 10.1111/jam.12087. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jam.12087>
- [48] Kelly-Wintenberg, K., Hodge, A., Montie, T. C., Deleanu, L., Sherman, D., Reece roth, J., Tsai P., Wadsworth, L. Use of a one atmosphere uniform glow discharge plasma to kill a broad spectrum of microorganisms. DOI: 10.1116/1.581849. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JVTAD6/v17/i4/p1539/s1>
- [49] Choi, S., Watanabe, T., Li, T. Discharge Characteristics of DC Arc Water Plasma for Environmental Applications. *Plasma Science and Technology*. 2012-12-01, roč. 14, č. 12, s. 1097-1101. ISSN 1009-0630. DOI: 10.1088/1009-0630/14/12/11. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/10090630/14/i=12/a=11?key=crossref.71c79be2357f609f2d7a3f0d5196e7ae>

- [50] Němcová, L., Krčma, F., Kelsey, C. P., Graham, W. G. Enhancement of plasma generated  $\text{H}_2\text{O}_2$  in water by the addition of ethanol. In: *Europhysics Conference Abstracts*. Lisbon, 2012. 36A. ISBN 2-914771-74-6.
- [51] Simpson, J. A., Cheeseman, K. H., Smith, S. E., Dean, R. T. Free-radical generation by copper ions and hydrogen peroxide. *Biochemical Journal*. 1988, č. 254, s. 519-523. Dostupné z: <http://www.biochemj.org/bj/254/0519/2540519.pdf>
- [52] Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. *Biochemical Journal*. 1984, č. 219, s. 1-14. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1153442/pdf/biochemj00330-0011.pdf>
- [53] Kirkpatrick, M. J., Locke, B R. Effects of Platinum Electrode on Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006, č. 45. DOI: 10.1021/ie0511480. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0511480>

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$A$	elektrochemický ekvivalent látky (1. Faradayův zákon)
$A_{(\lambda)}, A_{(407)}$	absorbance látky při vybrané vlnové délce, resp. při 407 nm
$\alpha, \beta$	označení energetických hladin
$A, B, C$	obecné reaktanty
AC	střídavý proud
$B, B_1$	magnetické pole; magnetické pole nutné k separaci energetických hladin
$c$	koncentrace látky
$d$	tloušťka kyvety
DC	stejnoseměrný proud
$e$	náboj elektronu
$\varepsilon$	permitivita
$\Delta E$	rozdíl energií
$\varepsilon(\lambda)$	absorpční koeficient při vybrané vlnové délce
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$E_1, E_2$	energie excitačního nižšího a vyššího stavu
$\varepsilon_i$	ionizační energie
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
etOH	ethanol
$F$	Faradayova konstanta
$\Phi(\lambda, 0)$	intenzita dopadajícího záření
$\Phi(\lambda, d)$	intenzita prošlého záření
$g_+, g_-, g_0$	statistická váha částic v Sahově rovnici
$g_e$	faktor volného elektronu
GLY	glycerol
$h$	Planckova konstanta
$h_D$	Debyova délka
$c_{H_2O_2}$	koncentrace peroxidu vodíku
$I$	elektrický proud
ICF-plazma	inerciálně udržované plazma
INP	Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie
IPA	isopropylalkohol
ICP-OES	optická emisní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu

$k$	Boltzmannova konstanta
$k_{\text{H}_2\text{O}_2}$	rychlostní konstanta tvorby peroxidu vodíku
$m$	hmotnost látky ve Faradayově zákoně
$M$	označení spinu v popisu EPR, částice kovu v popisu obecných reakcí v plazmatu
$m_e$	hmotnost elektronu
$N^-$	hustota elektronů v $\text{m}^3$ plazmatu
$n_+, n_-, n_0$	koncentrace kladných, záporných, resp. neutrálních částic
$\Pi^-$	plazmová frekvence
$Q$	náboj
SEM-EDS	skenovací elektronová mikroskopie se spektroskopií disperzní energie
$T$	termodynamická teplota
$T$	čas
$T_e$	termodynamická teplota elektronů
$U$	napětí
$U_\alpha, U_\beta$	energie excitačních stavů
$\Delta U$	energetický rozdíl
$U_n$	napětí, při němž prochází nasycený proud
$U_z$	zápalné napětí
$\nu$	frekvence
$V_h$	objem Debyovy koule
XFEL	X-ray free electron laser, laser založený na volných elektronech v rentgenové oblasti
$z$	přenášený náboj
ZIK	Zentrum für Innovationskompetenz, Centrum kompetence pro inovace
$\Gamma$	Coulombův vazební parametr
$\theta$	degenerační parametr



## 8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha: Vyhnánková, E., Tresp, H., Hammer, M. U., Reuter, S., Kozáková, Z., Krčma, F.  
*Generation of Hydrogen Peroxide by DC Pin-Hole Discharge in Organic Solutions.*  
In: 19th Symposium on Application of Plasma Processes, Vrátna, Slovakia, 26. –  
31. 1. 2013.

# GENERATION OF HYDROGEN PEROXIDE BY DC PIN-HOLE DISCHARGE IN ORGANIC SOLUTIONS

Edita Vyhnánková<sup>1</sup>, Helena Tresp<sup>2</sup>, Malte U. Hammer<sup>2</sup>, Stephan Reuter<sup>2</sup>, Zdenka Kozáková<sup>1</sup>, František Krčma<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 464/118, Brno 612 00, Czech Republic*

<sup>2</sup>*Institute ZIK Plasmatis, INP Greifswald e.V., Felix-Hausdorff-Str. 2, Greifswald 17489, Germany*  
E-mail: xcvyhnankova@fch.vutbr.cz

This paper presents results of hydrogen peroxide generation in three alcohol-water solutions (ethanol, isopropylalcohol and glycerol) and NaCl electrolyte using a DC discharge in the pin-hole configuration. Determined H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration is compared with respect to alcohol concentration and electrode part polarity. Linear production of hydrogen peroxide was observed with higher efficiency in the cathode part. Lower H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production was observed in solutions containing isopropylalcohol and glycerol.

## 1. Introduction

Electrical discharges in liquids have become an intensively studied field during the last few decades because they can be utilised in a wide range of various applications, e.g. destruction of hazardous materials [1] or solid objects (lithotripsy) [2], plasma sterilisation [3], surface modification [4], organic synthesis [5] or carbon nanotube synthesis [6]. Most of research has been done in water and water solutions because this medium is easily available, manipulated and utilised in various technologies. Therefore, mechanisms of the discharge creation in water have been described in many papers with respect to further applications [7]. However, other liquids are also required in many processes. Due to a wide spectrum of liquids and their applications in different processes, research on the discharge ignition in mainly organic liquids is one of current hot topics.

Concerning discharge generation in organic compounds, especially synthesis of carbon nanotubes [6] and reformation of transformer oil [8] are examples of wider present research. On the other hand, further potential applications are still waiting for their development. Therefore, intensive research focused on fundamental processes initiated by the discharge in various liquids is required in order to determine formed products.

Application of high electric intensity into liquid (up to MV/cm) leads to plasma generation. Generally, there are two kinds of theories describing discharge creation [7]. According to the thermal theory, the liquid is intensively heated by high current density, and discharge breakdown appears primary in bubbles of evaporated liquid [9]. On the other hand, direct ionisation and dissociation of liquid molecules by high energy applied is the base of the electron theory. In practice, processes based on both theories can be observed. The main processes observed during the discharge generation in liquids are bubble formation, propagation of plasma channels (streamers) and shockwave formation [2].

Electrical discharges can be generated in various electrode configurations using different high voltage regimes. This work deals with a so-called pin-hole configuration where two electrode parts of the plasma reactor are divided by a dielectric barrier with only a small orifice (pin-hole) in it. If electric intensity of the applied electric field is sufficiently high in a nano- or sub-nanosecond rising time pulse (up to MV/cm), discharge breakdown appears directly in the liquid just in this pin-hole. If slowly increasing or DC voltage is applied, the discharge is ignited in bubbles generated in the pin-hole. Depending on the electrode polarity if DC high voltage is applied, different shapes of plasma streamers propagate from the pin-hole into the liquid on each side of the dielectric barrier (see Fig. 1 right) [10]. Streamers polarity also influences chemical reactions initiated in liquid due to different energy distribution.

One of diagnostic methods focused on characterisation of the discharge efficiency is determination of hydrogen peroxide formed in liquids containing hydroxyl groups. Hydroxyl radical is supposed to be the most reactive specie produced by the discharge in water solutions due to its very high oxidation potential (2.8 V). Therefore, it can be utilised in many subsequent processes. Hydrogen peroxide is formed mainly by the reaction of two hydroxyl radicals. It does not have such high oxidation potential

and although it can be withdrawn by side reactions, it is commonly used as a quantitative parameter of the discharge efficiency [11].

This work compares efficiency of the DC pin-hole discharge generated in three selected alcohols and NaCl solution. Alcohols were chosen for their relatively simple structure and for a wide spectrum of their possible utilisation in various technologies. Particular alcohols have been selected because of their different location and a number of OH groups in order to compare their influence on  $\text{H}_2\text{O}_2$  production. Hydrogen peroxide is determined with respect to the electrode polarity as well.

## 2. Experimental set-up

Diaphragm discharge was generated in a glass batch reactor (Fig. 1 left) divided into two electrode parts by a dielectric barrier with a pin-hole in its centre (Macor ceramics diaphragm, thickness of 1.0 mm, pin-hole diameter of 0.6 mm). Side arms of the reactor were 10 cm high with 1 cm in the diameter. The distance between electrodes and the barrier was 3.5 cm. The whole system was immersed into water that served as a cooling medium. DC high voltage source supplying the mean power of 100 W through planar aluminium electrodes (5 x 100 mm) was used to generate the discharge in the pin-hole. Creation of plasma channels (streamers) on each side of the pin-hole is demonstrated in Fig. 1 right.

For experiments, 10 mL of conductive solution were used each time. Initial conductivity was adjusted by addition of NaCl to 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Further, water solutions of selected alcohols (ethanol, isopropanol and glycerol) were used in concentrations from 0.1 to 0.5 mol/L. Tested solutions were treated by the discharge for 15 s (in the case of alcohols with NaCl electrolyte) or 45 s (in the case of pure NaCl solution). Samples were taken every 15 s of the discharge in order to determine hydrogen peroxide.

Amount of hydrogen peroxide generated during the treatment was determined by absorption spectroscopy using a colorimetric method. Specific reagent (Titanium(IV) oxysulfate/sulfuric acid solution, CAS: 123334-00-9, by Sigma-Aldrich) was added to samples in the ratio 1:2 [11, 12]. Absorption of formed yellow complex was measured at 407 nm using a plate reader Infinite M200pro (Tecan Group Ltd., Männedorf, Switzerland). Hydrogen peroxide concentration was directly proportional to the achieved absorption, and it was evaluated with respect to the electrode part polarity.

The temperature profile was measured in NaCl water solution with an initial conductivity of 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  for 50 s of the discharge operation (Fig. 2). Solution temperature started to rise rapidly after 20 s of the measurement, when the discharge was switched on. For the first 30 seconds of the discharge, the temperature profile was practically linear. Temperature changed from ambient (23 °C) to 84 °C during 50 s of the discharge operation. A short phase of constant temperature followed due to electrode heat capacity. Then, the solution cooled down exponentially.

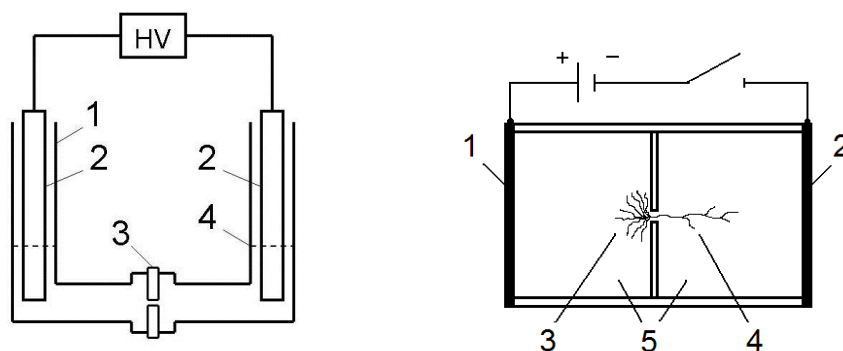


Fig. 1. Simplified scheme of plasma reactor (left): 1 – glass wall of plasma reactor, 2 – aluminium electrodes, 3 – dielectric barrier (Macor ceramics, thickness of 1 mm, pin-hole diameter of 0.6 mm), 4 – electrolyte solution level. Formation of plasma streamers in the pin-hole during DC discharge (right): 1 – anode, 2 – cathode, 3 – negative plasma streamers, 4 – positive plasma streamers, 5 – electrolyte solution.

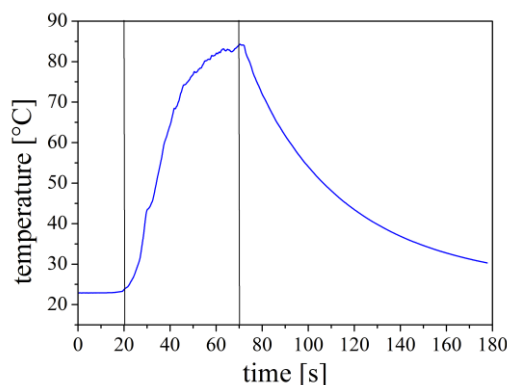


Fig. 2. Solution temperature profile during the discharge in NaCl electrolyte (initial conductivity of 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). The vertical lines represent the switch-on and switch-off time of the discharge.

### 3. Results

Hydrogen peroxide production was determined during the discharge generated in pure NaCl solution (initial conductivity of 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) or in solutions of selected alcohols with NaCl electrolyte addition. The results were evaluated with respect to the electrode polarity.

Concentration of hydrogen peroxide formed in pure NaCl solution is shown in Fig. 3 for both electrode parts. As it has been proved formerly [13], production of hydrogen peroxide was much higher in the cathode part of plasma reactor, and it was more or less linear in time. In the anode part, the amount of hydrogen peroxide did not significantly increase during the tested period at all. After 45 s, the hydrogen peroxide concentration in the cathode part reached approximately 4.4 mmol/L which was more than five times higher than in the anode part (0.77 mmol/L).

Production rates of hydrogen peroxide in the reactor presented in this paper (treated volume of 10 mL, input power of 100 W) were estimated to  $5.8 \cdot 10^{-7}$  mol/W·min (cathode part) and  $0.9 \cdot 10^{-7}$  mol/W·min (anode part). These values represented a net production rate of hydrogen peroxide, i.e. production rate minus dissociation rate, because hydrogen peroxide could be decomposed by high temperature or UV radiation. Compared to our previous results [13] obtained in a substantially larger reactor (treated volume of 3.2 L, input power of 210 W), net production rate of hydrogen peroxide was almost equal in the cathode part. In the larger reactor, the hydrogen peroxide concentration of 0.2 mmol/L was determined in the cathode part after 5 minutes of discharge on-time which represented the net production rate of  $6.1 \cdot 10^{-7}$  mol/W·min. Slightly lower net production rate in the small reactor (10 ml) was probably caused by higher temperature increase leading to higher  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition. On the other hand, the hydrogen peroxide production in the anode part was almost ten times lower than in the cathode part. Particularly,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was  $2.4 \cdot 10^{-5}$  mol/L after 5 minutes of the discharge which meant net production rate of  $6.4 \cdot 10^{-8}$  mol/W·min.

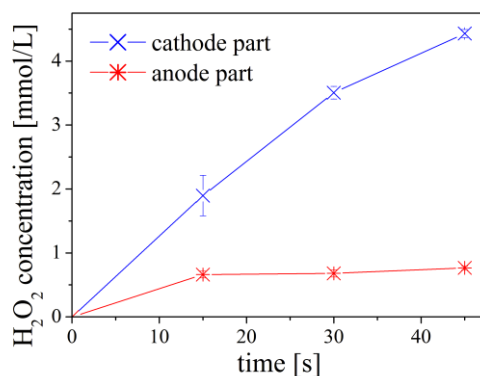


Fig. 3. Concentration of hydrogen peroxide during the discharge in pure NaCl solution (initial conductivity of 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) compared for cathode and anode part of plasma reactor.

The concentration of hydrogen peroxide achieved after 15 s of the discharge treatment at a mean power of 100 W was estimated for three alcohol solutions at different concentration varied from 0.1 to 0.5 mol/L. The obtained results are compared in Fig. 4 for ethanol (a), isopropylalcohol (b) and glycerol (c). Each graph is completed with the result obtained in pure NaCl solution after 15 s of the discharge treatment. In all figures, results obtained in the cathode and anode part of plasma reactor are compared, too.

As well as in the case of pure NaCl solution, the production of hydrogen peroxide was significantly higher in the cathode part of the plasma reactor when all selected alcohol solutions were used. In the case of ethanol, achieved  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was similar to the result in the pure NaCl solution, but it slightly decreased when higher ethanol concentration was used.

On the other hand, presence of isopropylalcohol significantly decreased production of hydrogen peroxide in both electrode parts of the reactor. On the cathode side,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was about one third lower than in the pure NaCl solution, and even one half on the anode side. Nevertheless, the achieved amount seemed to be independent on the concentration of isopropanol within the tested concentration range.

In presence of glycerol, produced hydrogen peroxide concentration was also lower than in the pure NaCl solution. Increasing glycerol concentration, determined amount of hydrogen peroxide was slightly lower in the cathode part of the reactor while it remained more or less constant in the anode part.

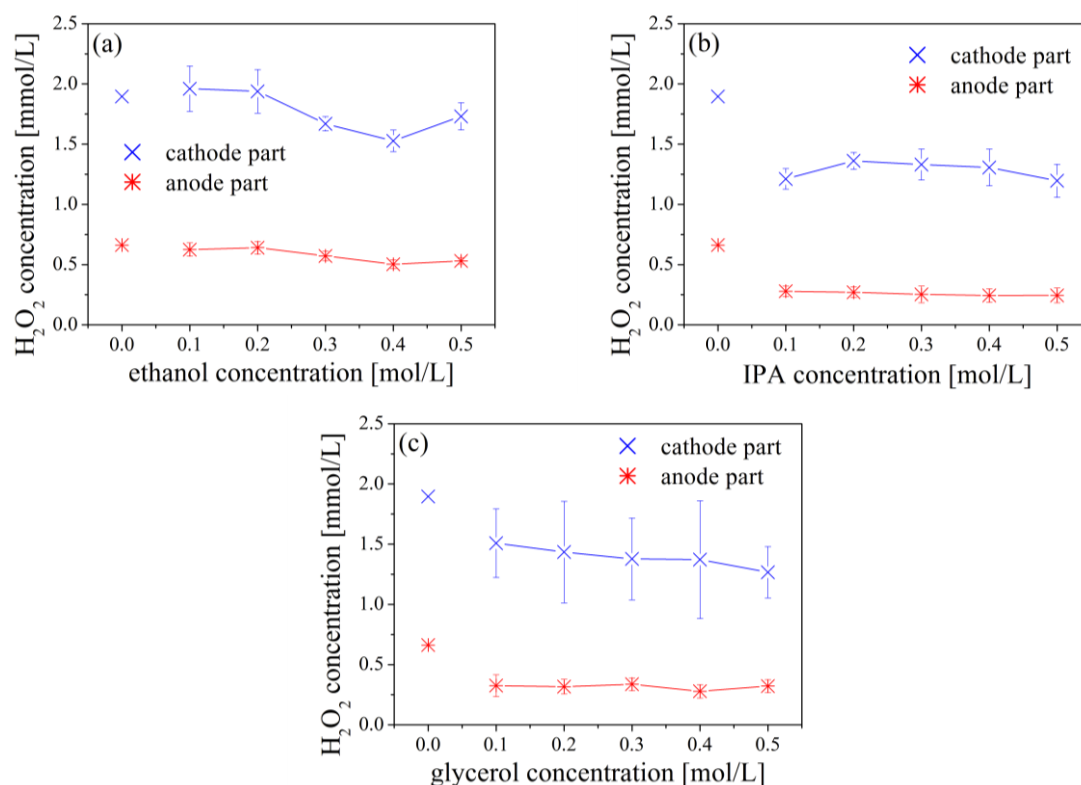


Fig. 4. Concentration of hydrogen peroxide during the discharge in ethanol (a), isopropylalcohol (b) and glycerol (c) solution with NaCl electrolyte (initial conductivity of 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) compared for cathode and anode part of plasma reactor.

In order to clearly see the difference of results obtained in all tested alcohol solutions and NaCl electrolyte, a graph in Fig. 5 is presented. Due to higher  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration achieved in the cathode part of the plasma reactor, data in Fig. 5 are compared just for this part, only. Hydrogen peroxide concentration reached after 15 s of the discharge in pure NaCl solution was 1.9 mmol/L. Presence of ethanol led to the similar or slightly lower concentration of generated hydrogen peroxide. On the other hand, presence of isopropylalcohol and glycerol caused significantly lower  $\text{H}_2\text{O}_2$  production than it was obtained in pure NaCl solution. Although alcohols have OH groups available for further  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation, they are known as scavengers of OH radicals [14]. According to [14], the rate constant of

hydroxyl radical reaction forming hydrogen peroxide is about one order higher than rate constants of OH-alcohol reactions. This fact means that the reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation is dominated, but the reverse  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition must be taken into account as well. Comparing reactions of selected alcohols with OH radicals, rate constants estimated in [14] are equal. However, different rate constants are presented for reactions of alcohol with hydrogen radicals where the reaction “H+isopropylalcohol” is almost two times higher than the “H+ethanol” reaction. Therefore, this reaction is probably responsible for lower  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration achieved in our experiments with isopropylalcohol.

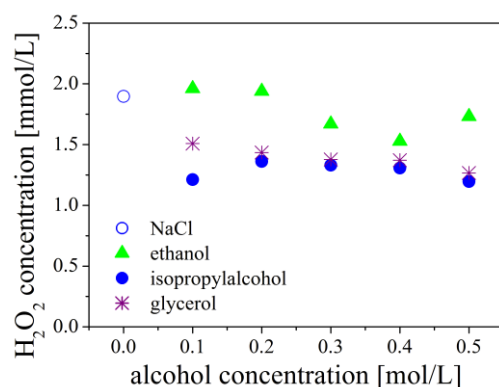


Fig. 5. Concentration of hydrogen peroxide during the discharge in selected alcohol solutions with NaCl electrolyte and in pure NaCl solution (initial conductivity of  $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) compared for cathode part of plasma reactor.

#### 4. Conclusions

Production of hydrogen peroxide generated by DC discharge in the pin-hole configuration in three alcohol water solutions (ethanol, isopropylalcohol and glycerol) and NaCl electrolyte was compared with respect to alcohol concentration and electrode part polarity. Linear production of hydrogen peroxide was observed with higher efficiency in the cathode part of plasma reactor. Net production rates of hydrogen peroxide in pure NaCl solution were estimated on  $(5.83 \pm 0.16) \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{W} \cdot \text{min}$  (cathode part) and  $(0.876 \pm 0.008) \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{W} \cdot \text{min}$  (anode part). Decreased  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was determined in solutions containing isopropylalcohol and glycerol. Detailed analysis of kinetic processes will be a subject of our further studies.

#### 5. Acknowledgements

We thank to the BMBF for the financial support under Grant No. 03ZD2DN12, to the Czech Ministry of Culture, project No. DF11P01OVV004 and Development Program for International Student Mobility of Czech Ministry of Education, Youth and Sports.

#### 6. References

- [1] Manojlovic D, Ostojic D R, Obradovic B M, Kuraica M M, Krsmanovic V D and Puric J 2007 *Desalination* **213** 116.
- [2] Šunka P 2001 *Phys. Plasmas* **8** (5) 2587.
- [3] Stalder K R, McMillen D F and Woloszko J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1728.
- [4] Klíma M, Slaviček P, Šíra M, Čižmár T and Vaněk P 2006 *Czech. J. Phys.* **56** B1051.
- [5] Malik M A, Ahmed M, Ejaz-ur-Rehman, Naheed R and Ghaffar A 2003 *Plasmas Polym.* **8** (4) 271.
- [6] Kim S, Sergiienko R, Shibata E, Hayasaka Y and Nakamura T 2010 *Mat. Trans.* **51** (8) 1455.
- [7] Joshi R P, Qian J and Schoenbach K H 2002 *J. Appl. Phys.* **92** (10) 6245.
- [8] Fisher K B and Thagard S M 2012 *Plasma Chem. Plasma Process.* **32** 919
- [9] Schaper L, Graham W G and Stalder K R 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 034003.
- [10] Kolb J F, Joshi R P, Xiao S and Schoenbach K H 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 234007.
- [11] Lukeš P, Člupek M, Šunka P, Babický V and Janda V 2002 *Czech. J. Phys.* **52** D800.
- [12] Eisenberg G M 1943 *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15** 327.
- [13] Stará Z and Krčma F 2004 *Czech. J. Phys.* **54** C1050.
- [14] Alam M S, Rao B S M and Janata E 2003 *Rad. Phys. Chem.* **67** 723.